

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika instituut

Kristel Möldre

**Epitaksiaalse TiO₂ aatomkihtsadestamine safiirile: aluse orientatsiooni mõju õhukeste
kilede struktuurile ja kasvukiirusele**

Magistritöö materjaliteaduse erialal

Juhendajad: Jaan Aarik

Aivar Tarre

Tartu 2014

Sisukord

1	Sissejuhatus	3
2	Uurimistöö taust	5
2.1	TiO ₂ ja tema omadused	5
2.2	TiO ₂ rakendused	7
2.3	TiO ₂ süntees	8
2.4	Aatomkihtsadestamine	8
2.4.1	Meetodi põhimõte.....	8
2.4.2	TiO ₂ aatomkihtsadestamise varasemad uuringud	10
2.5	Meetodid tahkisekilede kasvu ja omaduste uurimiseks.....	13
2.5.1	Röntgenpeegeldus.....	13
2.5.2	Röntgendifraktsioonanalüüs	14
2.5.3	Ramanspektroskoopia.....	16
2.5.4	Spektrofotomeetria	16
3	Eksperimendi kirjeldus	19
3.1	Kilede kasvatamine	19
3.2	Kilede mõõtmine	20
4	Tulemused ja analüüs	21
4.1	Ramanspektrid.....	21
4.2	Libiseva kiire ja θ -2 θ röntgendifraktsioonanalüüs	23
4.3	Kasvukiirus, karedus ja tihedus	27
4.4	Kristallstruktuuri orientatsioon, kristalliitide mõõtmed ja faaside osakaal kiledes	31
4.5	Spektrofotomeetria tulemused.....	35
5	Kokkuvõte	38
6	Kasutatud kirjandus.....	39
7	Summary	46
8	Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks	47

1 Sissejuhatus

Titaandioksiid (TiO_2) on suurt huvi pakkuvate omadustega materjal. TiO_2 kasutatakse värvi-, paberi-, ravimi- ja kosmeetikatööstuses pigmendi ja täiteainena. Suurt huvi pakub TiO_2 aga ka mikro- ja nanoelektronikas tänu oma suhteliselt suurele dielektrilisele konstandile. Optilistes katetes on oluline titaandioksiidi suur murdumisnäitaja ja läbipaistvus nähtavas spektripiirkonnas. TiO_2 fotokatalüütilisi kilesid rakendatakse isepuhastuvate ja antibakteriaalsete pindade valmistamiseks. Lisaks on TiO_2 kiled kasutusel ka katalüsaatorites, gaasisensorites ja korrosioonivastastes katetes. Olenevalt titaandioksiidi rakendusest, on nõuded tema omadustele väga erinevad. Mõningatel juhtudel on vaja poorset ja suure eripinnaga TiO_2 , teistel juhtudel on oluline materjali ühtlane paksus, suur tihedus ja/või pinna siledus.

Nagu eelnevalt mainitud kasutatakse paljudes valdkondades TiO_2 õhukesi kilesid. Neid on sünteesitud nii füüsikaliste kui ka keemiliste meetoditega. Füüsikaliste meetoditega valmistatud kiled on reeglina puhtamad, kuid samas on nende meetoditega raske saada ühesuguse paksusega kilesid keerulise kujuga pindadel. Keemilisel aurufaassadestamisel (ingl. k.: *Chemical Vapour Deposition*, CVD) valmistatud kiled võivad sisaldada lähteainete jääke, kuid katavad pindu palju ühtlasemalt. Üks parematest meetoditest täpselt kontrollitava paksusega kilede sadestamiseks on aatomkihtsadestamine (ingl. k.: *Atomic Layer Deposition*, ALD) Sellisel viisil sünteesitud kiled katavad väga hästi isegi keerulise kujuga pindu. Ühtlasi on kasvava materjalikihi paksust lihtne kontrollida, sest kasv toimub järjestikustes tsüklites üksikute aatomkihtide või nende murdosade kaupa.

Tahkisekilede mitmed füüsikalised ja keemilised omadused sõltuvad kile materjali struktuurist. Struktuur sõltub omakorda sünteesitingimustest ning kasvualuse struktuurist ja võib samas mõjutada kilede kasvukiirust kasvatusel käigus [1]. Erinevate rakenduste jaoks on loomulikult oluline teada missuguste omadustega valmistatud materjal on. Seega on struktuuriuuringud kilede karakteriseerimisel väga olulised võimaldades ühtlasi paremini mõista kasvutingimuste mõju kilede omadustele.

Struktuuri mõju TiO_2 kasvukiirusele aatomkihtsadestamise protsessides on küllaltki põhjalikult uuritud anataasi ja amorfset faasi sisaldavate kilede jaoks [1]. Samas on vähem teada rutiili ja eriti metastabiilse TiO_2 -II kasvukiirusest. Veelgi enam, seni pole piisavalt andmeid isegi

näiteks TiO_2 -II murdumisnäitaja ja keelutsooni laiuse kohta. Hiljutised eksperimendid TiO_2 aatomkihtsadestamisel [2] on näidanud, et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 0\ 1)$ alusel on võimalik saada TiO_2 -II faasi homogeensetes kiledes sellistes kontsentratsioonides, mis võiksid olla piisavad selle faasi omaduste uurimiseks ja kasvuiseärasuste võrdlemiseks teiste faaside omadega.

Käesoleva töö eesmärk oli uurida aatomkihtsadestamise meetodil sünteesitud TiO_2 kilede struktuuri, faasikoostise, kasvukiiruse, kareduse, tiheduse sõltuvust temperatuurist, kasvualusest ja kilede paksusest, et õppida eelkõige tundma TiO_2 -II faasi aatomkihtsadestumise iseärasusi ja seda faasi sisaldavate kilede omadusi.

2 Uurimistöö taust

2.1 TiO₂ ja tema omadused

Titaandioksiidi kolm kõige enam tuntud kristallilist faasi on anataas, rutiil ja brukiit, mis kõik on stabiilsed normaaltingimustel. Neist stabiilseim on rutiil. Lisaks nendele faasidele on TiO₂-l veel hulgaliselt nn kõrgrõhufaase, mis tekivad tänu kõrgetel rõhkudel aset leidvatele faasisiiretele [3]. Loetelu seni kirjeldatud TiO₂ faasidest on esitatud tabelis 1 [2]. Rõhu tõstmisel toimub faaside üleminek normaaltemperatuuridel järjestuses: rutiil/anataas → TiO₂-II → M I → O I → O II [3]. Seda tüüpi faasimuutused pakuvad suurt huvi näiteks geofüüsikas, kuna kõrgrõhufaaside leidmine kivimitest annab kaudset teavet Maa sisemuses või pinnal toimunud protsessidest. Arvatakse ka, et mõnel TiO₂ kõrgrõhufaasil, näiteks faasil O II, on teemandile sarnased mehaanilised omadused [4]. Samas on ka uurimistöid, mis väidavad, et kõikide titaandioksiidi suure tihedusega faaside mehaanilised omadused on sarnased [5].

Tabel 1. TiO₂ faasid [2].

Võretüüp	Nimetus	Ruumirühm	Isomorfsus
Tertagonaalne	Rutiil	<i>P4₂/mnm</i> (#136)	—
	Anataas	<i>I4₁/amd</i> (#141)	—
Ortorombiline	Brukiit	<i>Pbca</i> (#61)	—
	TiO ₂ -II	<i>Pbcn</i> (#60)	Skrutiniit (α -PbO ₂)
	CaCl ₂ -tüüpi TiO ₂	<i>Pnnm</i> (#58)	CaCl ₂
	Pca2 ₁ -tüüpi TiO ₂	<i>Pca2₁</i> (#29)	—
	O I	<i>Pbca</i> (#61)	—
	O II	<i>Pnma</i> (#62)	Kotunniit (PbCl ₂)
	TiO ₂ (R)	<i>Pbnm</i> (#62)	Ramstelliit (MnO ₂)
	TiO ₂ (H)	<i>I4/m</i> (#87)	Hollandiit (BaMn ₈ O ₁₆)
	TiO ₂ (B)	<i>C2/m</i> (#12)	Na _x TiO ₂
Monokliinne	M I/Akaogiit	<i>P2₁/c</i> (#14)	Baddelaiit (ZrO ₂)
	Püriidi-tüüpi TiO ₂	<i>Pa</i> $\bar{3}$ (#205)	Püriit (FeS ₂)
Kuubiline	Fluoriidi-tüüpi TiO ₂	<i>Fm</i> $\bar{3}m$ (#225)	Fluoriit (CaF ₂)

Üks kõrgrõhufaasidest, TiO₂-II, on püsiv ka normaaltingimustel [6, 7]. Arvatakse, et rutiil ja TiO₂ II on energeetiliselt väga sarnased, kusjuures juba väikesel kokkusurumisel on TiO₂-II isegi stabiilsem kui rutiil [5]. Sarnased on ka nende faaside tihedused ja elastsusmoodulid (tabel 2).

Tabel 2. Rutiili, TiO₂ II võreparameetrid, tihedused ja elastsusmoodulid.

Faas	a (Å)	b (Å)	c (Å)	Tihedus (g/cm ³)	Elastsusmoodul (GPa)	Viide
Rutiil	—	—	—	—	200–203	[5]
	4,952	4,952	2,961	—	—	[6]
	4,592	4,592	2,964	4,2485	230	[8]
	4,594	4,594	2,959	—	—	[9]
	4,56	4,56	2,96	—	—	[10]
	4,59	4,59	3,00	—	—	[11]
	4,593	4,593	2,935	—	241	[12]
	—	—	—	—	243	[13]
	—	—	—	—	210	[14]
	—	—	—	—	239	[15]
	—	—	—	—	229	[16]
	4,5938	4,5938	2,9586	—	195,3–200,4	[17]
TiO₂-II	—	—	—	—	206–208	[5]
	4,535	5,499	4,900	4,34	—	[6]
	4,535	5,495	4,901	—	—	[7]
	4,541	5,493	4,906	4,336	260	[8]
	4,59	5,44	4,94	—	—	[9]
	4,61	5,40	4,97	—	—	[10]
	4,58	5,42	4,96	—	—	[11]
	4,536	5,486	4,883	—	241	[12]
	—	—	—	—	250	[13]
	—	—	—	—	258	[14]
	—	—	—	—	264	[15]
	—	—	—	—	224	[16]
	4,541	5,492	4,906	—	193,9–206,8	[17]
	4,563	5,469	4,911	4,330	—	[18]
	4,515	5,497	4,939	4,329	—	[18]
	4,541	5,493	4,906	4,336	—	[19]
	4,61	5,43	4,87	—	—	[20]
	4,5337	5,4996	4,9037	4,341	—	[21]
	4,55	5,46	4,92	4,34	—	[22]
	4,531	5,465	4,870	4,401	—	[23]
	4,487*	5,374*	4,804*	4,581*	—	[23]
	4,52	5,51	4,97	—	—	[24]

* mõõdetud rõhul 10 GPa.

Teoreetiliste arvutuste järgi peaks ortorombilise võrega TiO₂-II-l olema tunduvalt laiem keelutsoon kui tetragonaalse võrega rutiilil, arvutuste järgi vastavalt 2,61 ja 1,86 eV [25]. Tuleb siiski silmas pidada, et sellistes arvutustes saadud keelutsooni laiuse väärtused erinevad sageli oluliselt eksperimentidest mõõdetutest. Näiteks rutiili mõõtmistest saadud keelutsooni laiused on jäänud vahemikku 3,03 eV [26] kuni 3,16 eV [1]. Samas rutiilist väiksema tihedusega anataasi keelutsooni laiuseks on mõõdetud 3,3 eV [27]. Eksperimentaalselt määratud keelutsooni laiuse

väärtusi TiO₂-II jaoks ei õnnestunud kirjandusest leida. Samuti ei leidu kirjanduses andmeid TiO₂-II murdumisnäitajate kohta, samal ajal kui rutiili ja anataasi murdumisnäitajaid on avaldatud paljudes töödes (tabel 3).

Tabel 3. TiO₂ kilede murdumisnäitajad.

Faasikoostis *	Kilede valmistamise meetod	Murdumisnäitaja	Lainepikkus (nm)	Viide
(A+R), R	ALD	2,47–2,82	580	[1]
Am+A	ALD	2,3–2,5	580	[28]
A, R	ALD	2,65–2,7; 2,75	580	[29]
A	ALD	2,5	580	[30]
Am, A+R+Am	Magnetrontolmustamine	2,24–2,46	500	[31]
—	Elektronkiiraurustamine	2,2–2,34	640	[32]
A, A+R	Sool-geel	1,95–2,5	500	[33]
A	Plasmasadestus	2,20–2,45	550	[34]
A	Sool-geel	2,00–2,35	550	[35]
A	Elektronkiiraurustamine	2,29	550	[36]
A	Sool-geel	2,26–2,44	550	[37]
A; R	Kaarleekaurustamine	2,62; 2,72	550	[38]
A, A+B, R	Sool-geel	1,94 – 2,44	632,8	[39]
A, A-R	CVD	2,25–2,48	632,8	[40]
A, R	Laserablatsioon	2,21; 2,45	525	[41]
R	Elektronkiiraurustamine	2,20–2,45	640	[42]
A, R	CVD	2,0–2,7	500–900	[43]
Am, A	Sool-geel	1,9–2,54	632,8	[44]

* A – anataas, Am – amorfne, B – brukiit, R – rutiil

2.2 TiO₂ rakendused

Titaandioksiidi kasutatakse väga erinevates valdkondades tänu tema mitmetele praktilisteks rakendusteks sobivatele omadustele. Fotokatalüütiliste omaduste tõttu kahjustab TiO₂ mikroorganisme. Sellepärast lisatakse TiO₂ seeni tõrjuvatesse värvidesse ning uuritakse võimalusi puidu kaitsmiseks selliste värvidega [45, 46]. Tänu antibakteriaalsetele omadustele pakub TiO₂ huvi ka tekstiilitööstusele [47, 48]. Veel sobib TiO₂ vee puhastamiseks [49]. TiO₂ fotokatalüütilisi kilesid kasutatakse isepuhastuvate ja isesteriliseeruvate pindade katmiseks ning elektrokeemilistes päikesepatareides [50–54].

Kuna TiO₂ on hea dielektrik on tal mitmeid rakendusi ka mikroelektroonikas. Näiteks kasutatakse titaandioksiidi õhukesi kilesid väljatransistorides ja elektroonilistes mäludes [55–57]. Samuti on TiO₂ leidnud kasutust sensorites [58, 59]. Titaandioksiidist kiledega võib katta ka erinevaid pindu, et kaitsta neid näiteks korrosiooni eest [60, 61]. Seoses nanotehnoloogia

arengu ja nanoosakeste levikuga on aktuaalseks muutunud TiO₂ nanoosakeste rakendused, aga ühtlasi uuringud, mille eesmärgiks on välja selgitada TiO₂ nanoosakeste mõju elusorganismidele ja sellega kaasnevad potentsiaalsed ohud keskkonnale [62].

2.3 TiO₂ süntees

Tööstuslikuks kasutamiseks saadakse titaandioksiidi looduslikest mineraalidest. Nende kloridiseerimisel tekib titaantetrakloriid (TiCl₄), mis seejärel puhastatakse. Puhas TiO₂ saadakse TiCl₄ ja O₂ vahelise reaktsiooni tulemusena. Kirjeldatud protsessi käigus tekib TiO₂ tavaliselt anataasina. Juhul, kui soovitakse saada TiO₂ rutiili kujul, lisatakse titaankloriidile alumiiniumkloriidi.

Kilede valmistamiseks on olemas rida erinevaid keemilisi ja füüsikalisi meetodeid. Füüsikalistest meetoditest on TiO₂ kilede sadestamiseks kasutatud näiteks elektronkiiraurustamist ja magnetrontolmustamist. Keemilistest meetoditest on rohkem kasutamist leidnud keemiline aurufaassadestamine, sool-geel-sadestamine ja aatomkihtsadestamine. Aatomkihtsadestamise suureks eeliseks on võimalus katta väga keerulisi pindu täpselt kontrollitud paksusega kiledega ning kasvatada reprodutseeritavalt ka väga õhukesti tahkisekilesid.

TiO₂-II looduses puhtal kujul ei esine, kuid seda faasi on leitud rutiiliga seotuna [6, 10, 11, 63]. TiO₂-II on saadud ka hüdrotermaalsel kasvatamisel [7, 21] ja anataasi struktuuriga TiO₂ jahvatamisel [8, 14]. Õhukeste kiledena on TiO₂-II saadud impulsslasersadestamisel [20] ja aatomkihtsadestamisel [2, 23]. Käesolevas töös uuritakse TiO₂ kasvu aatomkihtsadestamisel eesmärgiga saada täiendavat infot TiO₂-II kasvuseärasuste ja omaduste kohta.

2.4 Aatomkihtsadestamine

2.4.1 Meetodi põhimõte

Aatomkihtsadestamine on keemiline meetod õhukeste tahkisekilede sadestamiseks. ALD põhineb isereguleeruvatel protsessidel. Gaasifaasis olevad lähteained viiakse reaktsioonitooni kordamööda ning kile moodustub pinnal toimuvate küllastuvate keemiliste reaktsioonide tulemusena.

Kilede süntees aatomkihtsadestamisel toimub tsükliliselt. Tsüklite arv määrab kile paksuse – mida paksemat materjalikihti soovitakse, seda rohkem tsükleid tuleb läbida. Lihtsamatel juhtudel koosneb üks tsükkel neljast etapist. Esimese etapi käigus juhitakse kasvukambris ühe lähteaine aurud, mis reageerivad kasvualusega. Teises etapis puhastatakse kamber lähteainete ülejäägist ning tekkinud kõrvalproduktidest. Kolmanda etapi käigus juhitakse kasvutsooni teise lähteainete aurud, mis reageerivad eelnevalt sadenenud kihiga. Neljandaks e viimaseks etapiks on jälle kasvukambri puhastus. Stabiilselt kulgevas aatomkihtsadestamise protsessis peab iga tsükli lõpuks olema taastunud esialgne pind, et järgmine tsükkel saaks korrata eelmist. Iga tsükli käigus kasvab teatud paksusega kiht soovitud materjali. Ühe tsükli pikkus valitakse arvestades lähteainete reaktiivsust, lähteaineosakeste (tavaliselt molekulide) suurust ja kilega kaetava pinna kuju. Mida reaktiivsemad on lähteained, väiksemad lähteaineosakesed ja siledam aluse pind, seda lühem võib tsükkel olla. Veel sõltub tsükli pikkus aluse temperatuurist, kandegaasi kasutamisest ja voolukiirusest, kasvukambris olevast rõhust ja reaktsioonikambri kujust. Hästi toimivate protsesside korral on ühe tsükli pikkuseks tavaliselt mõni sekund [64].

Kilede sadestamist mõjutab väga oluliselt kasvutemperatuur e aluse temperatuur kile kasvu ajal. Kasvutemperatuuriga saab kontrollida pinnal toimuvaid reaktsioone. Liiga madala kasvutemperatuuri korral võivad lähteained kondenseeruda pinnale või üldse mitte pinnaga reageerida. Liiga kõrgetel temperatuuridel võivad lähteained laguneda või võib toimuda juba sadenenud materjali desorptsioon. Vahepealsetel temperatuuridel on aga temperatuuri mõju kilede aatomkihtsadestumise kiirusele suhteliselt väike [64].

Aatomkihtsadestamise lähteaineid tuleb hoolikalt valida. Lähteained peavad olema kõrge aururõhuga. See lihtsustab nende juhtimist kasvutsooni ja hoiab ära kondenseerumise aluse pinnale madalamatel kasvutemperatuuridel. Lähteained ei tohi laguneda valitud kasvutemperatuuride vahemikus, mistõttu on eriti oluline nende õige valik just kõrgetel kasvutemperatuuridel läbi viidavate protsesside jaoks. Lähteained peavad adsorbeeruma pinnale laias temperatuuride vahemikus, kusjuures nad ei tohi söövitada kasvualuseid ega juba kasvanud kilematerjali [64].

Aatomkihtsadestamise teeb atraktiivseks just see, et kile moodustub pinnareaktsioonides, mis on iseküllastuvad. Tänu sellele on kerge kontrollida materjalikihi paksust, kile on homogeenne, protsess on korratav ning ühtlase paksusega kilega saab katta ka väga keerulise kujuga pindasid.

Meetodi miinuseks on tema aeglus – mõnesaja nanomeetri paksuse kihi kasvatamiseks võib kuluda mitu tundi. Juhtudel, kui pinnareaktsioonid ei ole kulgenud lõpuni, võib kile sisaldada jääkprodukte, mis mõjutavad tema omadusi [64]. Seetõttu sõltuvad sünteesitud kilede kasvukiirus ja omadused (struktuur, tihedus, karedus) nii lähteainetest kui ka kasvutemperatuurist [2, 24, 65–75].

Sünteesitingimustest ja kasvualusest olenevalt võivad kiled kasvada kas epitaksiaalselt või mitteepitaksiaalselt. Mitteepitaksiaalsete kilede puhul kasvualuse struktuur ei määra täielikult kasvava kile kristallstruktuuri ega selle orientatsiooni. Epitaksiaalse kile puhul sõltub kasvava kile struktuur ja kristallograafiline orientatsioon kasvualuse kristallstruktuurist. Et kile saaks kasvada epitaksiaalselt, peavad kile ja kasvualuse kristallvõred omavahel piisavalt hästi sobima. Seejuures võrede sobivus võib olla epitaksiaks piisav isegi juhtudel, kui aluse ja kile võretüübid ja mõned võreparameetritest on erinevad. Oluline on, et aluse ja kile kristallvõre kahedimensionaalsed ühikrakud omavahel sobiksid [76]. Üheks selliseks epitaksiaalkasvu näiteks on rutiili struktuuriga tetragonaalse TiO_2 (tabelid 1 ja 2) kasv heksagonaalse struktuuriga $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -l, mille võrekonstandid on toodud tabelis 4. Epitaksiaalne kasv tagab tänu kristallstruktuuri korrastatusele kile materjali suure tiheduse ja homogeensuse, kuid võib mõjutada ka kilede kasvukiirust. Seepärast on käesoleva töö eesmärgiks seatud nii epitaksiaalkilede omaduste kui ka kasvukiiruse uurimine, et selgitada välja kuivõrd kile kasvu kiirus aatomkihtsadestamisel sõltub kasvava kile faasikoostisest ja kristallstruktuuri orientatsioonist.

Tabel 4. Al_2O_3 võreparameetrid

	a	c	Viide
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	4,7493	12,9647	[77]
	4,7582*	12.9883*	[78]
	4.763	13,006	[79]
	4,759	12,991	[80]
	4.758	12,991	[81]

* määratud temperatuuril 250K.

2.4.2 TiO_2 aatomkihtsadestamise varasemad uuringud

TiO_2 aatomkihtsadestamisel on kasutatud mitmeid lähteainete paare ja kasvualuseid. Kõige varasemates töodes olid lähteaineteks TiCl_4 ja H_2O . Seda lähteainete süsteemi on väga palju uuritud, kusjuures enim kasvutemperatuuride vahemikku 100–600 °C [2, 24, 65–68, 70, 72].

Materjal, mis on $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis sadestatud madalamatel alusetemperatuuridel, sisaldab kloorijääke, mis takistavad kristallisatsiooniprotsesse. Seetõttu on madalamatel temperatuuridel saadud kiled amorfseid ning ühtlasi, näiteks vastuvõtlikumad söövitamisele [65, 66, 70]. Temperatuuride vahemikus 165–350 °C kasvatatud mitteepitaksiaalsetes kiledes tekib valdavalt TiO_2 anataasi faas ja veel kõrgematel temperatuuridel hakkab tekkima rutiil [66, 67]. Samuti on kindlaks tehtud, et kasvutemperatuuri tõstmisel kile kasv ühe tsükli kohta väheneb [65, 67], kui kasvutemperatuuri tõusuga ei kaasne kile faasikoostise muutusi. Temperatuurivahemikus, kus amorfse faasi kasv asendub anataasi kasvuga, toob temperatuuri tõus aga kaasa kasvukiiruse suurenemise [68].

Küllaltki palju on titaani lähteainetena kasutatud orgaanilisi ühendeid, näiteks titaan(IV)etoksiidi ($\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$) [30, 82], titaan(IV)isopropoksiidi ($\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$) [28, 69, 83] ning titaan(IV)metoksiidi ($\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$) [84]. $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ protsess toimib hästi temperatuuride vahemikus 100–250 °C [30]. Temperatuuridel üle 250 °C hakkab $\text{Ti}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$ lagunema, kuid suhteliselt ühtlase paksusega kilesid saab kasvatada temperatuuridel kuni 350 °C. Temperatuuridel 180–350 °C sisaldasid kasvatatud kiled polükristallilist anataasi. Madalamatel temperatuuridel sadestatud kiled olid amorfseid [30]. Kasvutemperatuuri tõusu ja kile paksuse vähenedes kile murdumisnäitaja suurenes [30]. Samuti suurenes sadestustemperatuuri tõusuga kilede kasvukiirus [30, 82].

$\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4$ hakkab lagunema temperatuuridel üle 300 °C [69, 28]. Võrreldes $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessiga on sadestuskiirus $\text{Ti}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis väiksem [69, 28]. Sadestuskiirust saab aga tõsta, kui võtta hapniku allikana H_2O asemel kasutusele H_2O_2 [69]. Kasvutemperatuuri tõusuga kaasneb jällegi kilede murdumisnäitaja suurenemine [28]. Sadestatud kiled sisaldavad reeglina amorfset ja anataasi faasi [69, 28, 83].

Kui titaani lähteaineks on $\text{Ti}(\text{OCH}_3)_4$, võib sadestustemperatuur olla kuni 400 °C [84]. Alates kasvutemperatuurist 250 °C sadeneb kile polükristallilise anataasina, madalamatel temperatuuridel jääb kile amorfseks.

Titaandioksiidi õhukesi kilesid on sadestatud ka TiI_4 ja H_2O_2 -st [29, 85], TiI_4 ja H_2O -st [86] ning TiI_4 ja O_2 -st [71]. Kõrgeim kasvutemperatuur on olnud 490 °C. Kui hapniku allikaks oli H_2O ja H_2O_2 segu, suurenes kasvutemperatuuri tõusuga kilede murdumisnäitaja [29] ja kasvukiirus [29, 86]. Polükristallilisele Si alusele tekkis TiO_2 anataasifaas [29], $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 1\ 2)$

(r-safiir) ja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 0\ 1)$ (c-safiir) alustele kasvas epitaksiaalne rutiil ja $\text{MgO}(0\ 0\ 1)$ alustele epitaksiaalne anataas, kusjuures epitaksiaalset kasvu täheldati alates temperatuurist $375\ ^\circ\text{C}$ [85]. Kasutades lähteainetena TiI_4 ja puhast hapnikku on õnnestunud samuti kasvatada epitaksiaalseid kilesid $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 1\ 2)$ ja $\text{MgO}(0\ 0\ 1)$ alustele, kusjuures $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 1\ 2)$ -alusele kasvas rutiil epitaksiaalselt $455\ ^\circ\text{C}$ ning MgO -alusele anataas $375\ ^\circ\text{C}$ juures [71].

Epitaksiaalselt on aatomkihtsadestamise meetodil kasvatatud TiO_2 kilesid $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 1\ 2)$ ja $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3(0\ 0\ 1)$ alustele ka $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ -protsessis, temperatuuridel, mis ületavad $400\ ^\circ\text{C}$ [2, 72]. Peale anataasi ja rutiili on õhukestes kiledes leitud ka TiO_2 metsatabiilset $\text{TiO}_2\text{-II}$ ($\alpha\text{-PbO}_2$ tüüpi) faasi [2, 24]. $\text{TiO}_2\text{-II}$ ja rutiili segu tekkis kasvutemperatuuridel $425\text{--}680\ ^\circ\text{C}$ c-safiirile kasvatatud epitaksiaalkiledes. $\text{TiO}_2\text{-II}$ faasi osakaal oli seejuures kõige suurem just õhemates (paksusega mõnikümme nanomeetrit) kiledes, mis olid sadestatud temperatuuridel $475\text{--}500\ ^\circ\text{C}$. Seda faasi r-safiiril ei moodustunud [2]. Varem on sobivas kasvutemperatuuride ($375\text{--}550\ ^\circ\text{C}$), lähteainete dooside ja kilepaksuste vahemikus suudetud kilede pinnakihis saada puhast $\text{TiO}_2\text{-II}$ faasi ka mitteepitaksiaalsetes kiledes, mis on kasvatatud Si alustele [24]. Arvatakse, et $\text{TiO}_2\text{-II}$ tekib hapniku puudujäägi tõttu ja/või rutiili ning c-safiiri võrede sobimatusest tulenevatest sisemistest pingetest [2, 24, 87].

Aatomkihtsadestamise protsessis, milles üheks lähteaineks on H_2O , toimuvad reaktsioonid üldiselt hüdroksüülrühmade vahendusel. Selliste reaktsioonide tulemusel saadud kiled sisaldavad aga sageli vesinikku, mis ei ole lubatav paljude rakenduste jaoks, kus on vaja väga puhtaid kilesid. Seetõttu on uuritud ka vesinikuvabasid lähteaineid oksiidide sadestamiseks [71, 75]. Nagu eespool nimetatud, on TiI_4 ja O_2 võimaldanud sünteesida TiO_2 kilesid aatomkihtsadestamise meetodil. Saadud kiled sisaldasid alla $0,1\%$ joodi jääke. Veel tehti kindlaks, et kasvutemperatuuridel üle $200\ ^\circ\text{C}$ hüdroksüülrühmade puudumine pinnal kasvukiirusele mõju ei avaldanud ja et on võimalik sünteesida nii anataasi kui ka rutiili epitaksiaalselt [71]. TiI_4 kui aatomkihtsadestamise lähteaine suurteks puudusteks on aga suhteliselt madal aururõhk ja tema väga tugev korrodeeriv toime aatomkihtsadestamise reaktori konstruktsioonis kasutatavate materjalide suhtes.

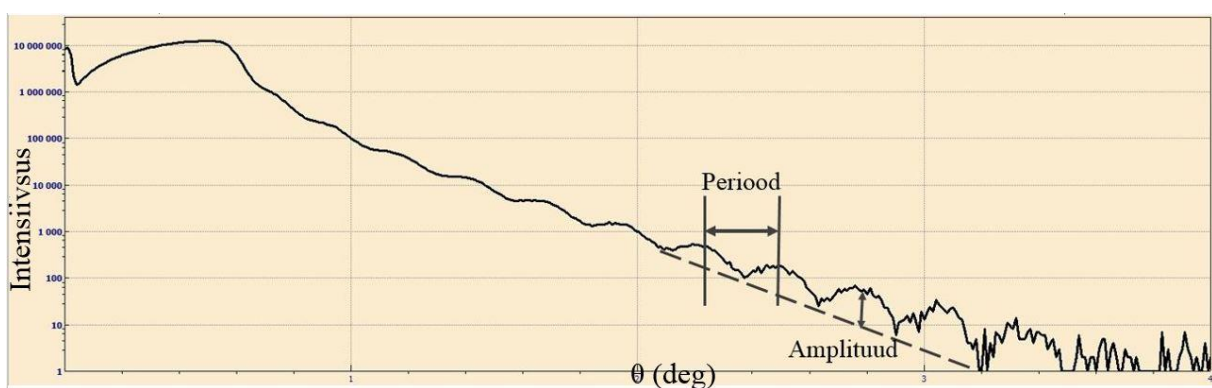
Aatomkihtsadestamise protsessis, kus lähteaineteks olid TiCl_4 ja O_3 , õnnestus kasvatada anataasi ja kõrgematel temperatuuridel ka rutiili Si(1 0 0) alusele, kusjuures kasvukiirus temperatuuride vahemikus $350\text{--}500\ ^\circ\text{C}$ oli isegi veidi suurem, kui protsessis, kus hapniku allikaks oli H_2O . Lisaks sellele olid temperatuuridel $350\text{--}400\ ^\circ\text{C}$ sadestatud kiled suhteliselt

siledad [75]. Nendest tulemustest lähtuvalt on kavandatud ka käesolev töö, mille eesmärgiks on selgitada välja TiO_2 epitaktsiaalse kasvu iseärasused nendest lähetainetest.

2.5 Meetodid tahkisekilede kasvu ja omaduste uurimiseks

2.5.1 Röntgenpeegeldus

Röntgenpeegelduse abil on võimalik määrata kile paksus, tihedus ja karedus, olenemata sellest, kas kile on amorfne või polükristalliline. Selle meetodiga mõõtmisel suunatakse röntgenkiir uurimisobjektile väga väikese nurga alla. Kui langemisnurk θ (s.o. nurk kiire ja aluse pinna vahel) on väiksem teatud kriitilisest nurgast θ_{kr} , toimub täielik välispeegeldus. Kui suurendada röntgenkiirte langemisnurka, siis tungivad kiired objekti ja peegeldus väheneb. Langemisnurk, mille juures röntgenkiired objekti tungivad, sõltub materjali tihedusest. Kui kasvualus on kaetud mõne teise materjaliga, millel on alusest erinev elektrontihedus, siis röntgenkiired peegelduvad ka aluse ja kile piirpinnalt ning interfereeruvad röntgenkiirtega, mis peegelduvad kile pinnalt. Sõltuvalt primaarkiire langemisnurgast on interferents kas konstruktiivne või destruktiivne ja on nähtav ostsillatsioonidena peegeldunud kiire intensiivsuse nurgasõltuvuses (joonis 1). Ostsillatsioonide periood annab informatsiooni kile paksuse kohta. Ostsillatsioonide amplituud on nurgast sõltuv ning sisaldab informatsiooni nii kile tiheduse kui ka kile välispinna ning aluse ja kile piirpinna kareduse kohta [88]. Neid sõltuvusi on kasutatud ka käesolevas töös kilede paksuse, tiheduse ja kareduse kindlakstegemiseks röntgenpeegeldusest saadud andmetest.



Joonis 1. Õhukese tahkisekile pinnalt peegeldunud röntgenkiire intensiivsuse sõltuvus nurgast kile aluse ja aluse pinna vahel.

2.5.2 Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgenkiirguse langemisel ainele toimub kiirguse hajumine aine aatomitelt. Juhul, kui aatomid on aines jaotunud juhuslikult, hajub kiirgus igas suunas. Ained, millel on perioodiline kristallvõre, hajutavad kiirgust difraktsiooni tõttu eelistatult kindlates suundades. Difrageerunud kiire suunda saab määrata Braggi valemist [89]:

$$2d\sin(\theta) = n\lambda,$$

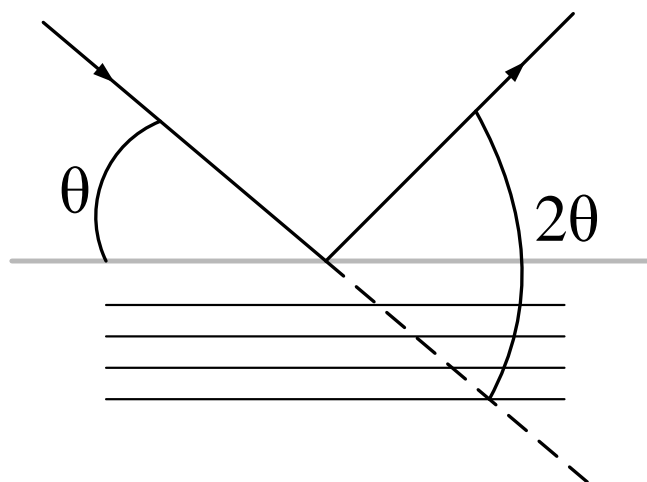
kus n on difraktsioonijärk, d on aatomtasandite vahekaugus, θ on langemis- e Braggi nurk ja λ on primaarkiire lainepikkus. Teistes suundades hajunud kiirte intensiivsus on väike või puudub. Seega, teades primaarkiire lainepikkust ning mõõtes Braggi nurga, saab arvutada kristallvõre aatomtasandite vahekaugused:

$$d = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}.$$

Määrates aatomtasandite vahelised kaugused ja erinevatelt aatomtasanditelt hajunud kiirguse suhtelise intensiivsuse, saab röntgenstruktuuranalüüsiga kindlaks teha kristallvõre tüübi, võrekonstandid ja kristallstruktuuri orientatsiooni [89].

2.5.2.1 Bragg-Brentano geomeetria

Bragg-Brentano geomeetria korral paigutatakse röntgentoru, proov ja detektor selliselt, et nurk primaarkiire ja proovi pinna vahel (θ) on võrdne nurgaga hajunud kiire ja proovi pinna vahel. Sellisel juhul on nurk primaarkiire ja hajunud kiire vahel kaks korda suurem kui nurk θ . Sellepärast kutsutakse seda seadistust ka θ - 2θ geomeetriaks. Vastavatest mõõtmistest saadakse informatsiooni nende võretasandite kohta, mis on paralleelsed proovi pinnaga.

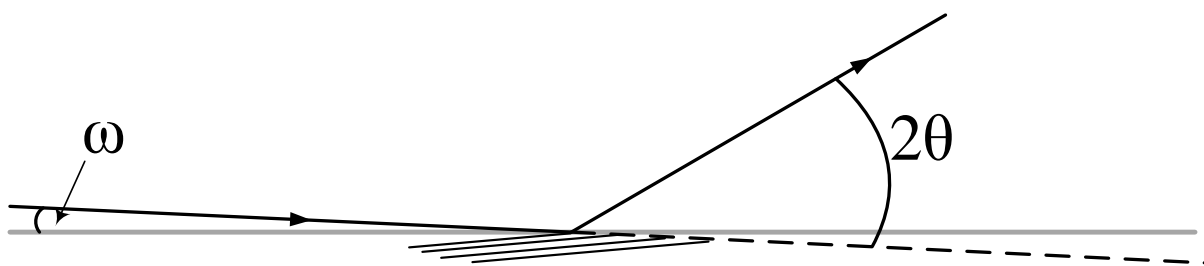


Joonis2. Illustratsioon Bragg-Brentano geomeetriaga mõõtmisest.

Sellist geometriat kasutades saab läbi viia kvalitatiivset analüüsi, määrata tasandite vahekaugused, võrekonstandid ning kristalliitide mõõtmised pinna normaali suunas ning teha kindlaks, kas kiles olevatel kristalliitidel on olemas eelisorientatsioon. θ - 2θ mõõtmised ei „näe“ võretasandeid, mis on risti pinnaga. Samuti ei saa eristada, kas on tegu monokristallilise prooviga või sellise polükristallilise prooviga, milles kristalliitide üks kristallograafiline suund on orienteeritud proovi pinnanormaali suunas, kuid kile tasandi suunas orientatsioon puudub [88]. Käesolevas töös kasutati seda meetodit kristallfaaside kindlakstegemisel ja pinnanormaali suunaliste võreparameetrite ning kristalliitide mõõtmete määramiseks kiledes.

2.5.2.2 Libiseva kiire röntgendifraktsioon

Libiseva kiire geometriaga on hea mõõta just õhukesi kilesid, sest informatsiooni kogutakse proovi pinnakihist. Selline olukord saavutatakse, kui röntgenkiir langeb proovile väga väikese nurga all. Skaneerimise ajal liigutatakse ainult detektorit, röntgentoru ja proov jäävad paigale. Röntgenkiire langemisnurk on ligilähedane kriitilisele nurgale, mille korral röntgenkiir ei tungi sügavale ainesse. Sellega hoitakse ära aluse segav mõju mõõtmistulemustele. Sellise geometria korral saab jälgida difraktsiooni võretasanditelt, mis on kaldu proovi pinna suhtes, kusjuures nende tasandite kaldenurk, millelt difraktsiooni mõõdetakse, sõltub vastavast tasanditevahelisest kaugusest [88].



Joonis 3. Illustratsioon libiseva kiire geometriast.

Libiseva kiire geometriat kasutades saab läbi viia kvalitatiivset analüüsi ja määrata proovi võreparameetreid ning kristallilisust, kui tegemist on orienteerimata või vähesel määral orienteeritud polükristallilise prooviga. Samuti saab uurida, kas ja kuidas muutuvad eelnevalt nimetatud parameetrid kile pinnanormaali suunas. Tugevalt orienteeritud ja monokristallilisi objekte sellise geometriaga uurida ei saa, sest refleksi saamiseks sobivate nurkade all olevate aatomtasandite olemasolu nendes on reeglina vähetõenäoline ja seetõttu ei ole difraktogrammis reflekse või siis on nad väga nõrgad [88].

2.5.3 Ramanspektroskoopia

Valguse langemisel molekulile või tahkisele võib valgus neelduda. Neeldumisel toimub molekulides või tahkises olevate elektronide üleminek põhiolekust ergastatud (virtuaal)seisundisse. Samuti võib molekul või tahkis footoni kiirata, sellisel juhul toimub elektroni ülemik ergastatud seisundist mõnele madalama energiaga nivoole. Selliste protsesside üheks tulemuseks on valguse hajumine, mis võib olla nii elastne kui ka mitteelastne. Rayleigh hajumine on tõenäoliseim sündmus, mille korral toimub molekuli üleminek ergastatud (virtuaal)seisundist tagasi põhiolekusse. Kiirgunud footoni energia ja sagedus on samad, mis olid pealelangenu valgusel. Rayleigh hajumine on seega elastne hajumine [90, 91].

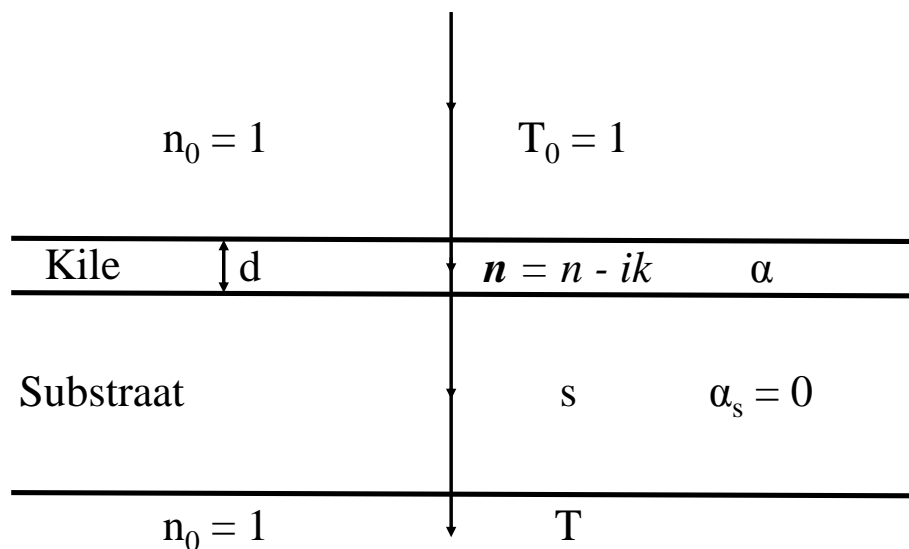
Ramanhajumisel toimub üleminek põhiolekust virtuaalolekusse ja tagasi mingile kindlale rotatsiooni- või vibratsiooniergastusnivoole. Seetõttu erinevad hajunud ja pealelangenu kiirguse sagedused ja tegemist on mitteelastse hajumisega. Mitteelastse hajumise tõenäosus on palju väiksem kui elastsel hajumisel. Sellepärast peab mõõdetava signaali saamiseks kasutama suure võimsusega valgusallikaid, näiteks lasereid [90, 91].

Ramanhajumisel leiab aset nii Stokes'i kui ka anti-Stokes'i hajumine. Stokesi hajumise korral on hajunud footoni energia väiksem kui ergastava footoni energia, st ergastus toimub põhiolekust ja relakseerumine mingile veidi kõrgemale ergastusnivoole. Anti-Stokes'i hajumise puhul on hajunud footoni energia suurem pealelangenu footoni energiast. Anti-Stokes'i hajumine toimub sellisel juhul, kui elektron on algselt juba mingil kõrgemal ergastusnivool ja relakseerumine toimub sellest madalamale nivoole. Ramanhajumise korral sõltub ergastava ja hajunud kiirguste lainepikkuste erinevus aimest, millelt hajumine toimub. Lainepikkuste nihked annavad informatsiooni võnketüüpide kohta, mida saab omistada erinevatele keemilistele sidemetele või mis on iseloomulikud kristallilistele tahkistele [90, 91].

2.5.4 Spektrofotomeetria

Spektrofotomeetria on meetod materjalide läbipaistvuse ja/või peegelduse mõõtmiseks erinevatel valguse lainepikkustel. Joonisel 4 on kujutatud läbipaistvale alusele sadestatud õhukene kile, mille paksus on d ja kompleksne murdumisnäitaja $\mathbf{n} = n - ik$, kus n on murdumisnäitaja reaalosa ja k on neeldumisnäitaja, mis omakorda sõltub neeldumiskoeffitsiendist (α). Kui aluse murdumisnäitaja (s) erineb kile murdumisnäitajast, siis tekib kile ja aluse piirpinnal valguse peegeldumine. Kuna valgus peegeldub ka kile ja

ümbritseva keskkonna piirpinnalt, siis kahelt erinevalt piirpinnalt peegeldunud kiired saavad interfereeruda. Interferentsispektri ja selles ilmnevate ostsillatsioonide järgi on võimalik arvutada nii murdumisnäitajat, neeldumisnäitajat kui ka kile paksust juhul, kui kile on kogu valguskiire ulatuses ühesuguse paksusega ja siledade piirpindadega [92]. Juhul, kui kile paksus on liiga ebaühtlane ja/või kile pind on liiga kare, siis interferentsist põhjustatud ostsillatsioone paraku näha ei ole. Kui alus on läbipaistev, siis saab interferentsispektrit mõõta nii proovi läbinud kui ka proovilt peegeldunud valguse jaoks. Muidugi sõltub interferentsispekter sellisel juhul ka peegeldustest aluse tagumiselt küljelt. Enamikel juhtudel on aluse paksus siiski mitu suurusjärku suurem kui kile paksus ja seetõttu on alusest tingitud valguse intensiivsuse ostsillatsioonide periood nii lühike, et tavamõõtmistel kasutatavad spektromeetrid neid ostsillatsioone ei registreeri. Aluse tagumiselt küljelt peegeldunud valguse keskmist intensiivsust tuleb aga alati arvestada.



Joonis 4. Skeem õhukesest kilest läbipaistval alusel.

Laias laastus saab läbilaskvusspektri jagada neljaks piirkonnaks [92]. Läbilaskvuspiirkonnas, kus $\alpha = 0$, sõltub proovi läbilaskvus ainult d , n , s ja lainepikkuse väärtustest. Nõrga neeldumise piirkonnas on α väike, kuid hakkab juba proovi läbilaskvust vähendama. Keskmise neeldumise piirkonnas määrab proovi läbilaskvuse eelkõige neeldumiskoeffitsient, kuid interferentsist tingitud ostsillatsioonid on siiski veel jälgitavad. Tugeva neeldumise piirkonnas interferents proovi läbipaistvusele enam arvestatavat mõju ei avalda.

Juhul, kui kile paksus on ühtlane, saab homogeenest kilest ja alusest koosneva proovi läbilaskvuse arvutada, kui kasutada järgmist valemit [92]:

$$T = \frac{Ax}{B - Cx \cos\varphi + Dx^2},$$

kus

$$A = 16n^2s$$

$$B = (n + 1)^3(n + s^2)$$

$$C = 2(n^2 - 1)(n^2 - s^2)$$

$$D = (n - 1)^3(n - s^2)$$

$$\varphi = 4\pi nd/\lambda$$

$$x = \exp(-\alpha d),$$

Kui arvutada läbilaskvust läbilaskvusalas, siis $\alpha = 0$ ja $x = 1$. Seetõttu on selles piirkonnas lihtne arvutada murdumisnäitaja väärtust interferentsilaine miinimumpunktis T_m [92]:

$$n = [M + (M^2 - s^2)^{1/2}]^{1/2},$$

kus

$$M = \frac{2s}{T_m} - \frac{s^2 + 1}{2}$$

Tugevas neeldumispirkonnas interferentsiefektid kaovad ning läbilaskvuse T võib avaldada järgmiselt [92]:

$$T \cong \frac{Ax}{B},$$

kus

$$x \cong \frac{(n + 1)^3(n + s^2)}{16n^2s} T.$$

Tuleb silmas pidada, et eelnev valem annab head tulemused, siis kui $T < 0,2$. Kui $T > 0,25$, siis antud lähendus enam ei kehti. Kui on teada x , saab avaldada neeldumiskoeffitsiendi α :

$$\alpha = -\ln \frac{x}{d}.$$

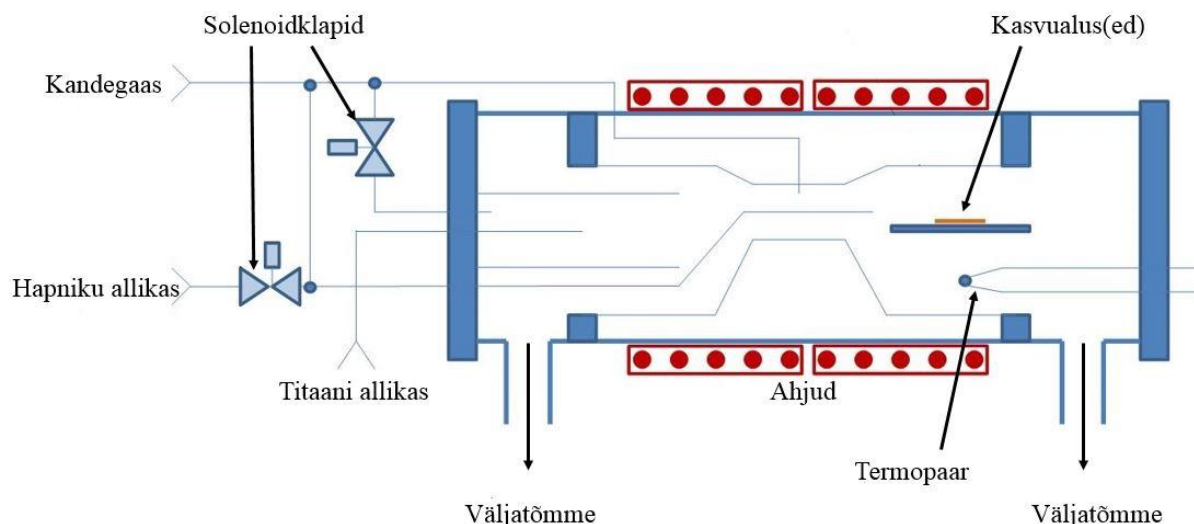
Teades α sõltuvust footoni energiast on võimalik määrata kile keelutsooni laiused.

Käesolevas töös kasutati kile parameetrite määramiseks ainult läbilaskvuse ja tugeva neeldumise piirkonda, kuna nendes piirkondades on vastavalt murdumisnäitaja ja neeldumiskoeffitsiendi määramise usaldusväärsus suurem kui nõrga ja keskmise neeldumise piirkonnas [92].

3 Eksperimendi kirjeldus

3.1 Kilede kasvatamine

Enne sadestamist kasvualused puhastati. Puhastusprotseduuri käigus hoiti aluseid 5 minutit kuumas H_2SO_4 ja H_2O_2 (5:2) lahuses, seejärel loputati deioniseeritud veega. Sellele järgnes 30 sekundiline töötus 7%-lise HF vesilahusega ning uus puhastus deioniseeritud veega.



Joonis 5. Kilede kasvatamiseks kasutatud aatomkihtsadestamise reaktori skeem.

Objektid kasvatati aatomkihtsadestamise reaktoris, mille skeem on toodud joonisel 5. Esimese etapina juhiti kasvukambrisse titaantetrakloriidi (TiCl_4) aurud, sellele järgnes kambri puhastus inertse kandegaasiga, seejärel juhiti kambrisse, kas H_2O või O_3 aurud, millele järgnes uus kambri puhastus inertgaasiga. Tsükli etappide pikkused määrati magnetklappide lahtiolekuajaga. Temperatuuri kasvu käigus kontrolliti termopaariga. Kõikides kasvatustes kasutati kandegaasina lämmastikku (N_2 99,999%). Kasvualusteks olid r- ja c-safiir.

TiCl_4 - O_3 protsessi uurimisel varieeriti kasvutemperatuure vahemikus 250–600 °C ning tsüklite arvu vahemikus 150–1600. Tsükli ajakava, mis iseloomustab vastavalt titaani lähteaine pulsi pikkust, esimese puhastusaja pikkust, hapniku lähteaine pulsi pikkust ja teise puhastusaja pikkust, oli 2–2–5–5 sekundit. Rõhk kasvukambris oli 2,5 mbar ja gaasivoog 230 sccm.

TiCl_4 - H_2O protsessis varieeriti sadestustemperatuure vahemikus 350–680 °C ja kasvutsüklite arvu vahemikus 1250–3000, kusjuures tsüklite ajakava oli 0,5–2–2–2 sekundit. Rõhk kambris

oli 2,2 mbar ning inertgaasi voolukiirus 140 sccm. Kuna nendes eksperimentides kasutatud reaktori reaktsioonikambri ristlõikepindala oli väiksem kui $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ -protsessi uurimiseks kasutatud reaktori oma, siis gaasi lineaarne voolu kiirus oli mõlemas reaktoris ühesugune (~3 m/s rõhkudel 2,2–2,5 mbar ja temperatuuril 300 °C).

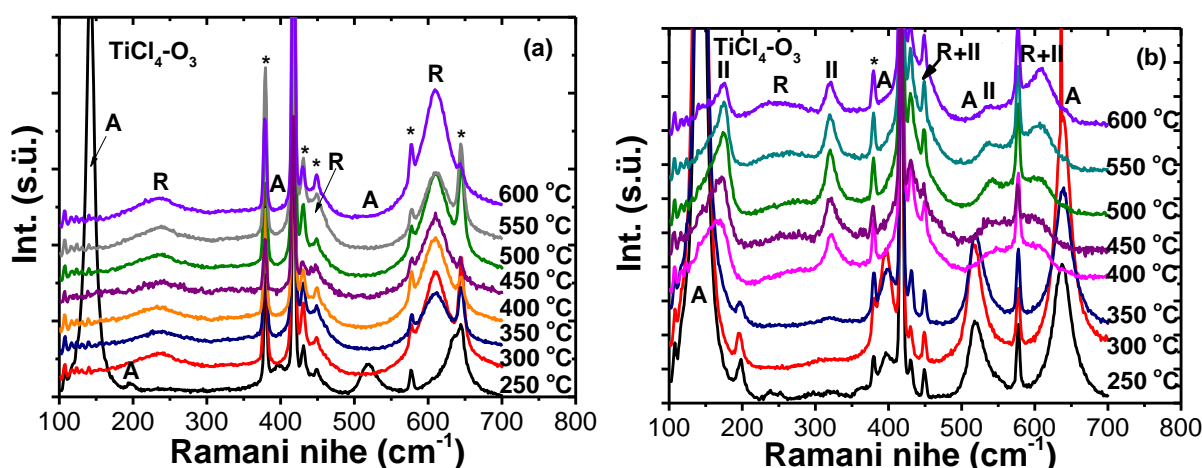
3.2 Kilede mõõtmine

Kasvatatud kilede omadusi uuriti ramanspektroskoopia, röntgenpeegelduse, röntgendifraktsiooni ja spektrofotomeetria meetoditega. Ramanhajumise mõõtmistel kasutati spektromeetrit Renishaw inVia. Mõõtmised viidi läbi fokusseeritud laserkiirega, mille lainepikkus oli 514 nm. Ramani nihked registreeriti 100–700 cm^{-1} piirkonnas. Röntgendifraktsiooni ja -peegelduse mõõtmiseks kasutati difraktomeetrit Rigaku Smartlab ja Cu-K_α kiirgust lainepikkusega 1,54 Å. Röntgentoru töövool oli 200 mA ja pinge 45 kV. Saadud difraktsiooni ja peegelduse andmeid töödeldi programmiga AXES. Läbilaskvusspektrid mõõdeti spektrofotomeetril Jasco V-570 lainepikkuste vahemikus 250–750 nm sammuga 2 nm. Pilu spektraalseks laiuks oli valitud 2 nm.

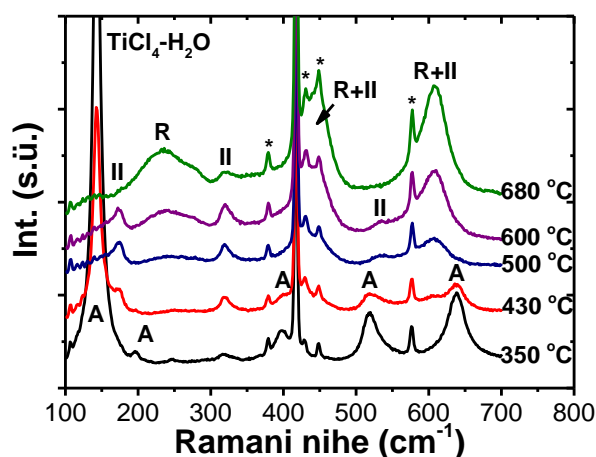
4 Tulemused ja analüüs

4.1 Ramanspektrid

Joonisel 6 on $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis r-safiirile (joonis 6a) ja c-safiirile (joonis 6b) kasvatatud kilede ramanspektrid. Kilede paksused jäid vahemikku 30–40 nm r-safiiril ja 23–45 nm c-safiiril. Spektritest on näha, et kasvutemperatuuril 250 °C moodustus r-safiiril ramanspektroskoopia andmete järgi ainult TiO_2 anataasifaas. Sadestustemperatuuri tõstmine 300 °C juurde muutis kilede faasikoostist. Anataasi ribad kadusid ramanspektritest ja asemele tekkisid rutiili ribad näidates, et kiledesse jäi ainult rutiil. C-safiirile kasvas anataas tuvastatavates kogustes laiemas kasvutemperatuuride vahemikus (250–350 °C). Nendel temperatuuridel kasvatatud kilede spektrites rutiili piike ei tuvastatud (joonis 6b), kuid tuleb silmas pidada, et ramanhajumise meetod on vähetundlik rutiili suhtes, mistõttu ainult ramanhajumise mõõtmiste põhjal ei saa väita, et need kiled rutiili üldse ei sisalda. Kasvutemperatuuridel 400 °C alates kasvasid kiled, mille ramanspektritesse ilmusid selgesti eristuvad spektrihooned ~175, ~325, ~428, ~530 ja ~575 cm^{-1} juurde. Kõik need jooned võivad kuuluda TiO_2 kõrgrõhufaasile $\text{TiO}_2\text{-II}$ [6]. Samas jooned ~428, ~530 ja ~575 cm^{-1} juures kattuvad ka rutiili ramanhajumise joontega [6]. Kilede kasvutemperatuuri tõusuga $\text{TiO}_2\text{-II}$ faasile omistavate joonte suhteline intensiivsus ramanspektrites vähenes ning rutiilile omistavate joonte intensiivsus suurenes (joonis 6b). Siit võib järeldada, et kõrgematel temperatuuridel hakkas rutiili osakaal kiledes suurenema.

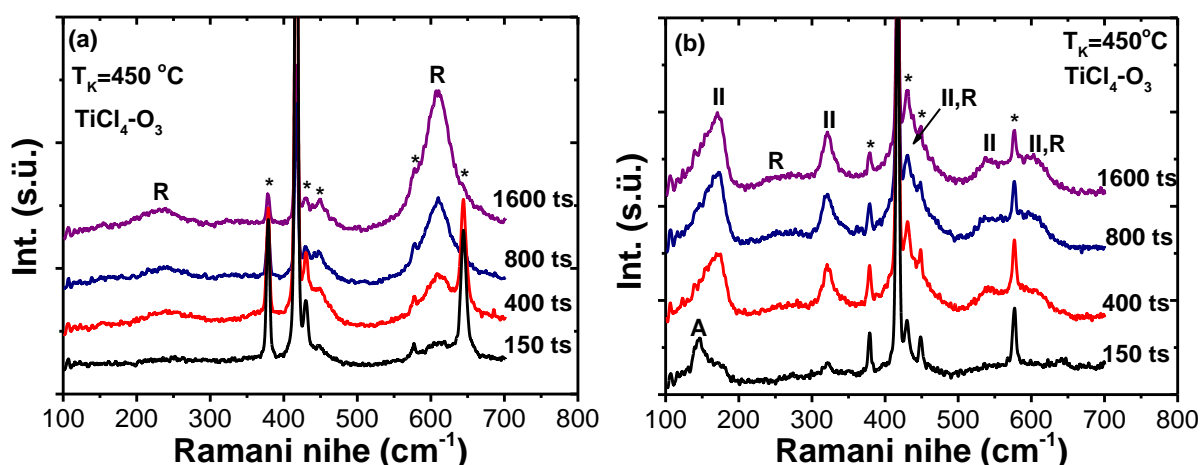


Joonis 6. Erinevatel temperatuuridel $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis (a) r-safiirile ja (b) c-safiirile kasvatatud kilede ramanspektrid. A tähistab anataasi, R rutiili, II kõrgrõhufaasi $\text{TiO}_2\text{-II}$ ja * kasvualuse spektrihooni.



Joonis 7. Erinevatel temperatuuridel $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis c-safiirile kasvatatud kilede ramanspektrid. A tähistab anataasi, R rutiili, II kõrgrõhufaasi $\text{TiO}_2\text{-II}$ ja * kasvualuse spektrijooni.

Võrdluseks on joonisel 7 esitatud $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis c-safiirile sünteesitud kilede ramanspektrid. Kilede paksused olid 46–100 nm. Graafikult on näha, et anataasi jooned olid tuvastatavad kiledel, mille kasvutemperatuur ulatus 430 °C-ni. $\text{TiO}_2\text{-II}$ -le omistatavad jooned muutusid ramanspektrites domineerivaks, kui kilede kasvutemperatuur oli tõstetud 500 °C-ni. Edasine kasvutemperatuuri tõus põhjustas $\text{TiO}_2\text{-II}$ joonte intensiivsuse vähenemist ja rutiili joonte intensiivsuse tõusu (joonis 7), mis viitab taaskord sellele, et kasvutemperatuuri tõstmisel nihkub tasakaal rutiili tekke suunas. Jooniste 6b ja 7 võrdlus lubab aga järeldada, et $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis saadud kiledes on $\text{TiO}_2\text{-II}$ sisaldus suurem kui $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis kasvatatud kiledes.

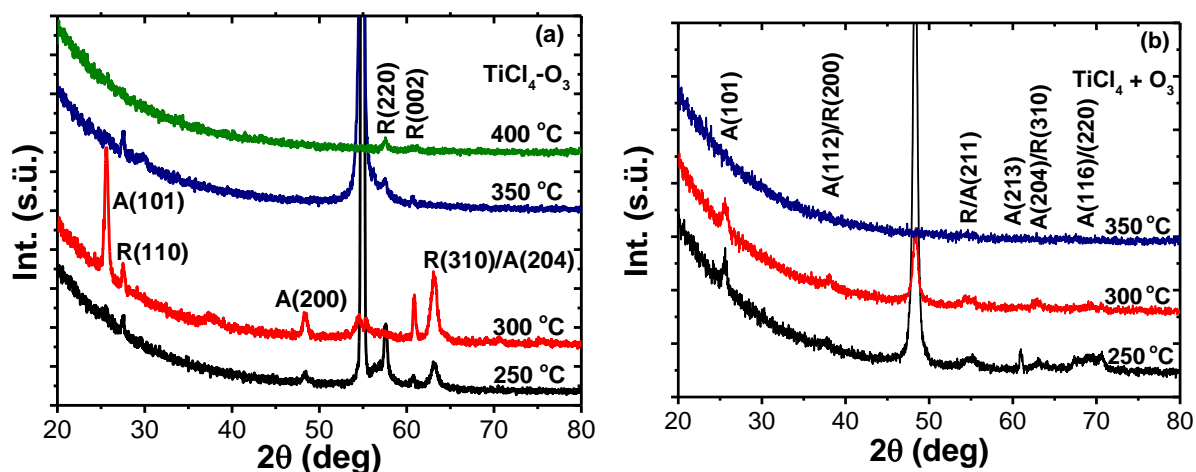


Joonis 8. Temperatuuril 450 °C $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis (a) r-safiirile ja (b) c-safiirile kasvatatud kilede ramanspektrid. A tähistab anataasi, R rutiili, II $\text{TiO}_2\text{-II}$ ja * kasvualuse spektrijooni.

Erinevatel temperatuuridel ja erinevates protsessides kasvatatud kilede paksused erinesid üksteisest. Seetõttu oli oluline kindlaks teha, kas ja kuidas kile paksus võis faasikoostist mõjutada. Selleks varieeriti $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis kile kasvatamiseks kasutatud tsüklite arvu 450 °C juures vahemikus 150–1600. Saadud kilede paksused jäid vahemikku 1,4–65 ja 1,5–70 nm vastavalt r- ja c-safiiril. R-safiirile kasvatatud kilede ramanspektrites ühtegi teist faasi peale rutiili näha ei olnud (joonis 8a). Samas c-safiirile 150 tsükliga kasvatatud kile ramanspektris oli eristatav nõrk anataasi joon, mida paksemate kilede ramanspektrites enam polnud. Kõikides c-safiirile kasvatatud kiledes oli selgelt tuvastatav $\text{TiO}_2\text{-II}$ faas. Kui kilede kasvatamiseks oli kasutatud vähemalt 400 tsüklit, oli ramanhajumise spektrites nähtav ka 250 cm^{-1} riba, mis viitab rutiili tekkele. Kilede paksuse edasisel suurenemisel $\text{TiO}_2\text{-II}$ ja rutiili sisalduse suhe ramanmõõtmiste tulemuste põhjal ei muutunud.

4.2 Libiseva kiire ja $\theta\text{-}2\theta$ röntgendifraktsioonanalüüs

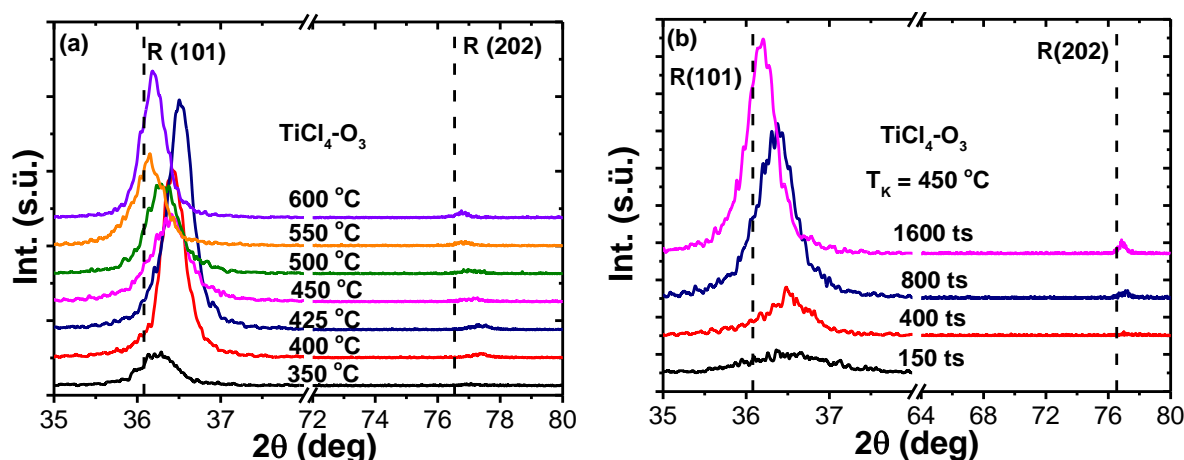
Lisaks ramanspektroskoopia uuriti kilede struktuuri ka röntgendifraktsioonanalüüsiga. Joonisel 9 on libiseva kiire geomeetria mõõdetud difraktogrammide r-safiirile (joonis 9a) ja c-safiirile (joonis 9b) kasvatatud kiledest. R-safiirile 250 °C juures kasvatatud kilede difraktogrammides on näha väga nõrku anataasi (2 0 0) ja (2 0 4) reflekse ning rutiili (1 1 0), (2 2 0), (0 0 2) ja (3 1 0) reflekse (joonis 9a). Seejuures tuleks silmas pidada seda, et sama kile ramanspektris (joonis 6a) rutiili jooni ei tuvastatud.



Joonis 9. Libiseva kiire geomeetria mõõdetud difraktogrammide $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis (a) r-safiirile ja (b) c-safiirile erinevatel temperatuuridel kasvatatud kiledest. A tähistab anataasi, R rutiili.

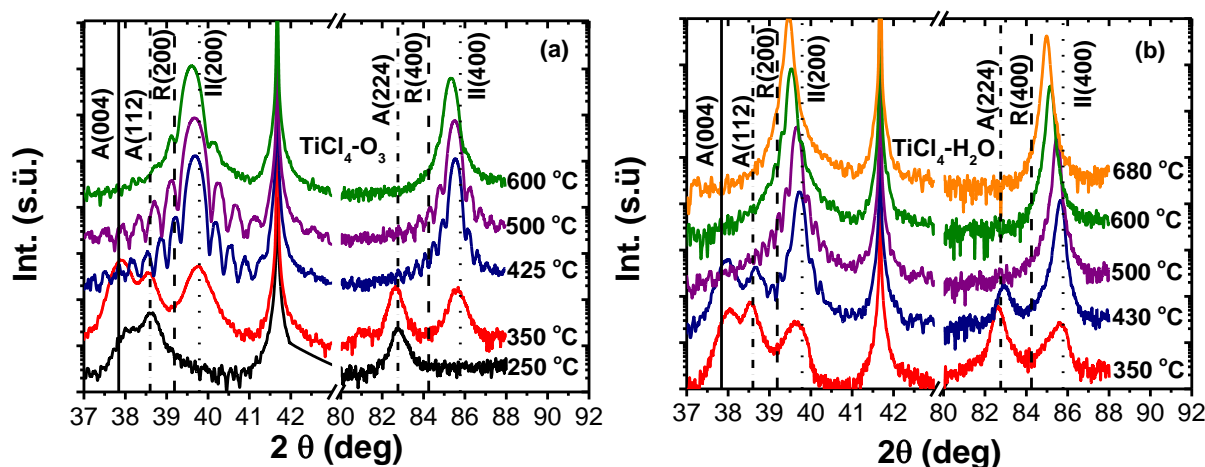
Vaadates 300 °C juures kasvatatud kile difraktogrammi, on näha, et sellel on anataasi refleksid tugevamad kui 250 °C juures kasvatatud kile difraktogrammil. Joonisel 6a toodud ramanspektrid näitavad, aga, et anataasi sisaldus peaks 300 °C juures kasvatatud kiles olema tunduvalt väiksem. Seda erinevust võib seletada sellega, et faasid on kiledes ebaühtlaselt jaotunud, näiteks nii, et anataasi leidub ainult üksikutes piirkondades ning ramanhajumist mõõtes ei jäänud mõõtmispiirkonda sellist ala, kus oleks anataasi leidunud. Libiseva kiire röntgendifraktsiooni puhul tuleb info suuremalt pinnalt ja seetõttu oli anataasi faas tuvastatav. Teiseks võib anataas olla tekkinud eelistatult kile välispinnale, mille suhtes libiseva kiire röntgendifraktsioon on tundlikum kui ramanspektroskoopia. Temperatuuril 350 °C kasvatatud kiledes ei olnud ka röntgendifraktsioonanalüüsi põhjal enam anataasi. Nende kilede difraktogrammides leidis vaid rutiili reflektse, mille tugevus oli vähenenud. Kasvutemperatuuril 400 °C saadud kile difraktogrammis oli näha vaid väga nõrka rutiili (2 2 0) refleksi. Kõrgematel temperatuuridel kasvatatud kiledel libiseva kiire difraktsiooniga enam reflektse ei nähtud, mis viitab kristalliitide väga heale orienteeritusele, sest ramanspektroskoopiaga oli rutiili faas selgesti tuvastatav.

C-safiirile 250–300 °C kasvutemperatuuril kasvatatud kilede difraktogrammides oli näha anataasi reflektse (joonis 9b). Välistada ei saa nõrkade anataasi reflektsidega osaliselt kattuvate rutiili reflektside olemasolu. Kõrgematel temperatuuridel (≥ 350 °C) kasvatatud kiledes polnud libiseva kiire geomeetriaga enam võimalik kristallilisi faase leida. Kuna r-safiiril muutusid kristalliliste faaside reflektsid väga nõrgaks või tuvastamatuks alles 400 °C juures kasvatatud kilede difraktogrammides, siis võiks oletada, et c-safiiril tekib kilede eelisorientatsioon varem kui r-safiiril.



Joonis 10. (a) Erinevatel temperatuuridel 800 tsükliga ja (b) 450 °C juures muutuva tsükli arvu r-safiirile kasvatatud kilede θ -2 θ difraktogrammide. R tähistab rutiili.

Et kontrollida libiseva kiire röntgendifraktsiooni tulemusi, uuriti kilesid ka θ - 2θ skaneeringuga. Joonisel 10 on katkendjoonega tähistatud rutiili (1 0 1) ja (2 0 2) refleksi oodatavad asukohad. Andmed pärinevad difraktsiooniandmebaasist JCPDS 78-2485. On näha, et 350 °C juures kasvatatud kile oli rutiili (1 0 1) refleksi nõrk ning tema maksimum on nihkunud suuremate nurkade poole (joonis 10a). Kasvutemperatuuri tõstmisel kuni 425 °C-ni refleksi intensiivsus suurenes ja asukoht nihkus veelgi suuremate nurkade poole. Edasisel sadestustemperatuuri tõstmisel nihkus refleksi asukoht tabeliväärtusele lähemale. Selline maksimumi asukoha liikumine võib viidata kile sisemisele pingestatusele ja kile kristallvõre kokkusurumisele pinna normaali suunas. Jooniselt 10b on näha, et rutiili (1 0 1) refleksi asukoht sõltus ka rakendatud tsüklite arvust, seega kile paksusest. 150–400 tsükliga kasvatatud kiledel oli rutiili maksimumi asukoht nihkunud tabeli väärtusega võrreldes ligikaudu 0,5 kraadi. Tsüklite arvu suurendamisel 800 tsüklini hakkas refleksi maksimum lähenema tabeli väärtusele ning 1600 tsükli korral oli rutiili (1 0 1) refleksi maksimum juba väga lähedane tabeliväärtusele. Niisugust refleksi nihkumise käiku võib seletada sellega, et kile paksuse suurenedes aluse mõju kahaneb ning sellest tulenevad pinged ja võreparameetrite deformatsioonid vähenevad.

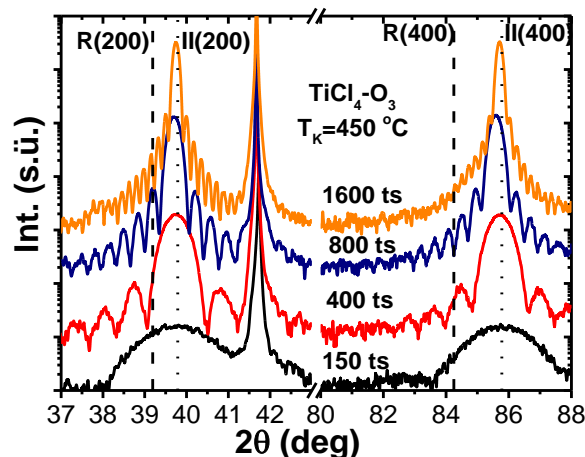


Joonis 11. Erinevatel temperatuuridel *c*-safiirile (a) $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis ja (b) $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis kasvatatud kilede θ - 2θ difraktogrammide. A tähistab anataasi, R rutiili ja II kõrgrõhufaasi $\text{TiO}_2\text{-II}$.

Ilmselt pingestatuks osutusid ka *c*-safiirile kasvatatud kiled (joonis 11). Joonisel 11 tähistavad kriipsjooned rutiili (2 0 0) ja (4 0 0) refleksi asukohti, väärtused on võetud andmebaasist JCPDS 78-2485. Punktirjoonega on tähistatud $\text{TiO}_2\text{-II}$ (2 0 0) ja (4 0 0) refleksi asukohad, mis pärinevad andmebaasist ICSD 158778. Jooniselt 11 on näha, et 250 °C juures kasvatatud kilede difraktogrammides olid tuvastatavad ainult anataasi refleksid. Teiste TiO_2 faaside reflekse näha ei olnud. Sadestustemperatuuri tõstmine 350 °C-ni muutis anataasi refleksi

intensiivsuste vahekorda. Ühtlasi lisandusid rutiili või $\text{TiO}_2\text{-II}$ (2 0 0) ja (4 0 0) refleksid. Temperatuuril 425 °C kasvatatud kilede difraktogrammides anataasi reflekse ei olnud. Oli vaid rutiilile või $\text{TiO}_2\text{-II}$ -le omistatav refleks (R/II), mis oli lähemal $\text{TiO}_2\text{-II}$ tabeliväärtusele. Kilede kasvutemperatuuri edasine tõstmine põhjustas R/II refleksi nihkumise rutiili tabeliväärtuse poole. Sellest saab järeldada, et kasvutemperatuuri tõstmine suurendab rutiili osakaalu kiledes. See tulemus ühtib ramanspektroskoopia andmetega (joonis 6b). Veel oli näha, et kasvutemperatuuridel 425–500 °C kasvatatud kilede difraktogrammides tekivad R/II refleksile ilusad kõrvalmaksimumid, mis viitab sellele, et kristalliitide mõõtmed olid suured ja kile pind sile.

Vaadates joonist 11b, kus on toodud difraktogrammide kilede jaoks, mille kasvatamisel olid lähteaineteks TiCl_4 ja H_2O , on näha, et 350 °C juures kasvas kiledesse nii anataasi kui ka rutiili ja/või $\text{TiO}_2\text{-II}$. Kui $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis kasvatatud kilede anataasi ja R/II refleksid olid võrreldava intensiivsusega, siis $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis samal temperatuuril kasvanud kilede anataasi refleksid olid tugevamad kui R/II refleksid. Kilede kasvutemperatuuri tõstmine 430 °C-ni, suurendas R/II refleksi intensiivsust, kuid erinevalt $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis kasvatatud kiledel nähtust, jäid küllaltki intensiivseks ka anataasi refleksid. Alles siis, kui kilede kasvutemperatuur tõsteti 500 °C-ni, kadusid difraktogrammidest anataasi refleksid. Nii nagu $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis kasvatatud kilede puhul, oli ka $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessid kasvatatud kilede refleksid nihkunud oluliselt $\text{TiO}_2\text{-II}$ tabeliväärtuste poole ning kasvutemperatuuri tõstmisel üle 500 °C hakkasid nihkuma tagasi rutiili tabeliväärtuste suunas. Samuti eksisteerisid kõrvalmaksimumid, kuid need polnud nii selgesti nähtavad kui $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis kasvatatud kilede korral. Siit võib järeldada, et $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsessis kasvatatud kiled olid vähem homogeensed kui $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis saadud kiled ning et $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ sobib $\text{TiO}_2\text{-II}$ faasi sünteesimiseks paremini kui $\text{TiCl}_4\text{-H}_2\text{O}$ protsess. Samuti saab öelda, et temperatuuride vahemikus 450–500 °C oli $\text{TiO}_2\text{-II}$ faasi teke soodsaim ja seetõttu oli edasisteks uuringuteks valitud just selline temperatuuride vahemik.

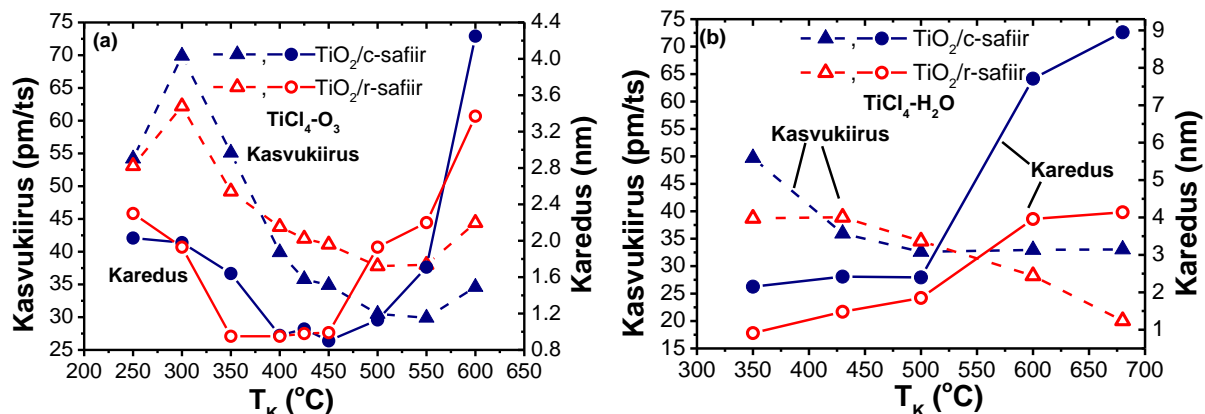


Joonis 12. Temperatuuril 450 °C $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis c-safiirile kasvatatud kilede difraktogrammide. Kasutatud on θ -2 θ skaneeringut. R tähistab rutiili ja II kõrgrõhufaasi TiO_2 -II.

Uurimaks, kuidas võib kile paksus mõjutada $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis c-safiirile kasvatatud TiO_2 faasikoostist, analüüsiti 450 °C juures kasvatatud kilesid, mille sadestamiseks kasutatud tsüklite arvu varieeriti vahemikus 150–1600 (joonis 12). Difraktogrammidele on näha, et tsüklite arv ja seega ka kile paksus difraktsioonireflekse maksimumi asukohta praktiliselt ei mõjutanud. Mõju oli palju väiksem kui r-safiirile kasvatatud kilede korral (joonis 10b). On näha, R/II refleksi asukoht langeb kokku TiO_2 -II tabeliväärtustega. Kui kasvatamiseks kasutati vähemalt 400 tsüklit, saadi kiled, mille refleksidel olid selged kõrvalmaksimumid. See tähendab, et kiled olid homogeenised ja väga hea kristallstruktuuriga.

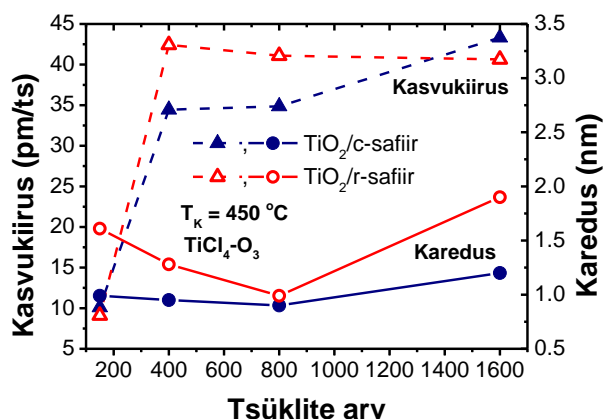
4.3 Kasvukiirus, karedus ja tihedus

Joonisel 13a on toodud TiCl_4 ja O_3 r- ja c-safiirile kasvatatud kilede kasvukiiruse ja kareduse temperatuurisõltuvused. Kasvukiirused on arvutatud kilede paksuste ja kile kasvatamiseks kasutatud tsüklite arvu suhtena. Paksused, karedused ja tihedused on saadud röntgenpeegelduse andmete töötlemisel programmiga AXES. Kilede kasvatamiseks rakendati 1000 tsüklit 250 °C juures ja 800 tsüklit kõrgematel temperatuuridel. Saadud kilede paksused jäid vahemikku 23–55 nm. Jooniselt 13a on näha, et temperatuuridel alla 400 °C oli kasv c-safiiril kiirem kui r-safiiril. Sadestustemperatuuri tõustes kasvukiirus alanen c-safiiril kiiremini ning muutus väiksemaks kui r-safiiril. Struktuuriuuringute põhjal saab öelda, et just sel temperatuuril tekkis kiledesse TiO_2 -II (joonis 6b ja 11a), millest võib järeldada, et TiO_2 -II faasi kasvukiirus oli väiksem kui rutiilil. Kasvutemperatuuridel 350–450 °C ja 400–500 °C, vastavalt r- ja c-safiiril, saadi minimaalse karedusega (~1 nm) kiled.



Joonis 13. (a) TiCl₄-O₃ ja (b) TiCl₄-H₂O protsessis sadestatud kilede kasvukiiruse ja kareduse sõltuvus kasvutemperatuurist.

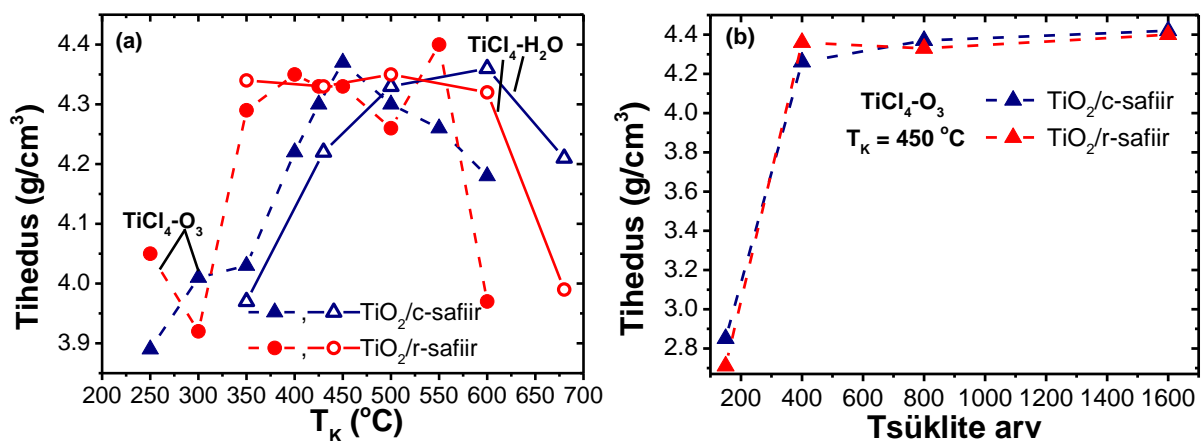
Joonisel 13b oleval graafikul on toodud samad sõltuvused kilede jaoks, mille kasvatamisel olid lähteaineteks TiCl₄ ja H₂O. Kilede kasvatamiseks kasutati 1250–3000 tsükli ja nende paksused jäid vahemikku 48–601 nm r-safiiril ja 46–100 nm c-safiiril. On näha, et kasvutemperatuuridel üle 350 °C olid c-safiirile kasvatatud kilede kasvukiirused veidi väiksemad kui kiledel, mille kasvatamisel oli hapniku allikaks O₃. TiCl₄-H₂O protsessis c-safiirile kasvatatud kilede kasvukiirus vähenes, kui sadestustemperatuur ületas 350 °C ja alates 500 °C kasvukiirus praktiliselt ei muutunud. Temperatuuride vahemikus 430–500 °C oli TiCl₄-H₂O protsessis c-safiirile kasvatatud kilede kasvukiirus väiksem kui r-safiirile kasvatatud kiledel. Sellelgi juhul võis kasvukiiruse vähenemist c-safiirile temperatuuridel 350–500 °C (joonis 13b) seostada TiO₂-II tekkega kiledesse (joonis 7 ja 11b). R-safiirile kasvatatud kilede kasvukiirus ei sõltunud temperatuurist 350–430 °C juures, kuid alanes kasvutemperatuuri tõusuga vahemikus 430–680 °C. Minimaalne karedus kiledel, mille kasvatamisel olid lähteaineteks TiCl₄ ja H₂O, oli ~1,0–1,9 nm r-safiiril ja ~2,0–2,5 nm c-safiiril temperatuuride vahemikus 350–500 °C. Seega ligikaudu 2 korda suurem kui kiledel, mille sadestamisel oli hapniku lähteaineks O₃. Kahe sadestusprotsessi erinevuseks oli seegi, et TiCl₄-H₂O protsessis oli r-safiirile kasvatatud kilede karedus palju väiksem, kui c-safiirile kasvatatud kiledel. Kasvutemperatuuri tõusuga üle 500 °C hakkas suurenema kilede karedus ja kõrgematel temperatuuridel ka kasvukiirus (joonis 13). Kuna karedus suurenes oluliselt TiCl₄-O₃ protsessis nii r- kui ka c-safiirile kasvatatud kiledel, siis võib oletada, et kasvukiiruse suhteliselt väike tõus kõrgematel sadestustemperatuuridel on seotud kareduse suurenemisega. TiCl₄-H₂O protsessis suurenes karedus oluliselt c-safiirile kasvatatud kiledel, seejuures kasvukiirus praktiliselt ei muutunud või muutus väga vähe. R-safiirile kasvatatud kilede kasvukiirus vähenes ja ühtlasi oli kareduse suurenemine oli palju väiksem kui c-safiirile kasvatatud kiledel.



Joonis 14. Kilede kasvukiiruse ja kareduse sõltuvus $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis $450\text{ }^\circ\text{C}$ juures rakendatud tsüklite arvust.

Joonisel 14 on toodud kilede kasvukiiruse ja kareduse sõltuvus tsüklite arvust kasvutemperatuuril $450\text{ }^\circ\text{C}$. Kõige õhemate kilede kasvukiirus oli oluliselt väiksem kui paksematel kiledel. Seega oli kasv mõlema orientatsiooniga aluse pinnal palju aeglasem kui juba tekkinud TiO_2 pinnal ja ei sõltunud oluliselt aluse orientatsioonist. Kõige rohkem sõltus aluse orientatsioonist ja seega kilede faasikoostisest 400–800 tsükliga sadestatud kilede kasvukiirus. 1600 tsükliga kasvatatud kilede kasvukiirused aga aluste orientatsioonist jällegi praktiliselt ei sõltunud.

C-safiirile kasvatatud kilede pinnakaredus sõltus tsüklite arvust vähe ning jäi vahemiku 1–1,2 nm. R-safiirile sadestatud kilede pinnakaredused olid mõnevõrra suuremad ning sõltusid rohkem rakendatud tsüklite arvust. Pinnakaredus oli minimaalne 800 tsükliga kasvatatud kiledel ja maksimaalne 1600 tsükliga kasvatatud kiledel. 150 tsükliga kasvatatud kile suur karedus r-safiiril viitab sellele, et kasv toimub saarekestena ning paksuse suurenedes saared kasvavad kokku ning karedus väheneb.



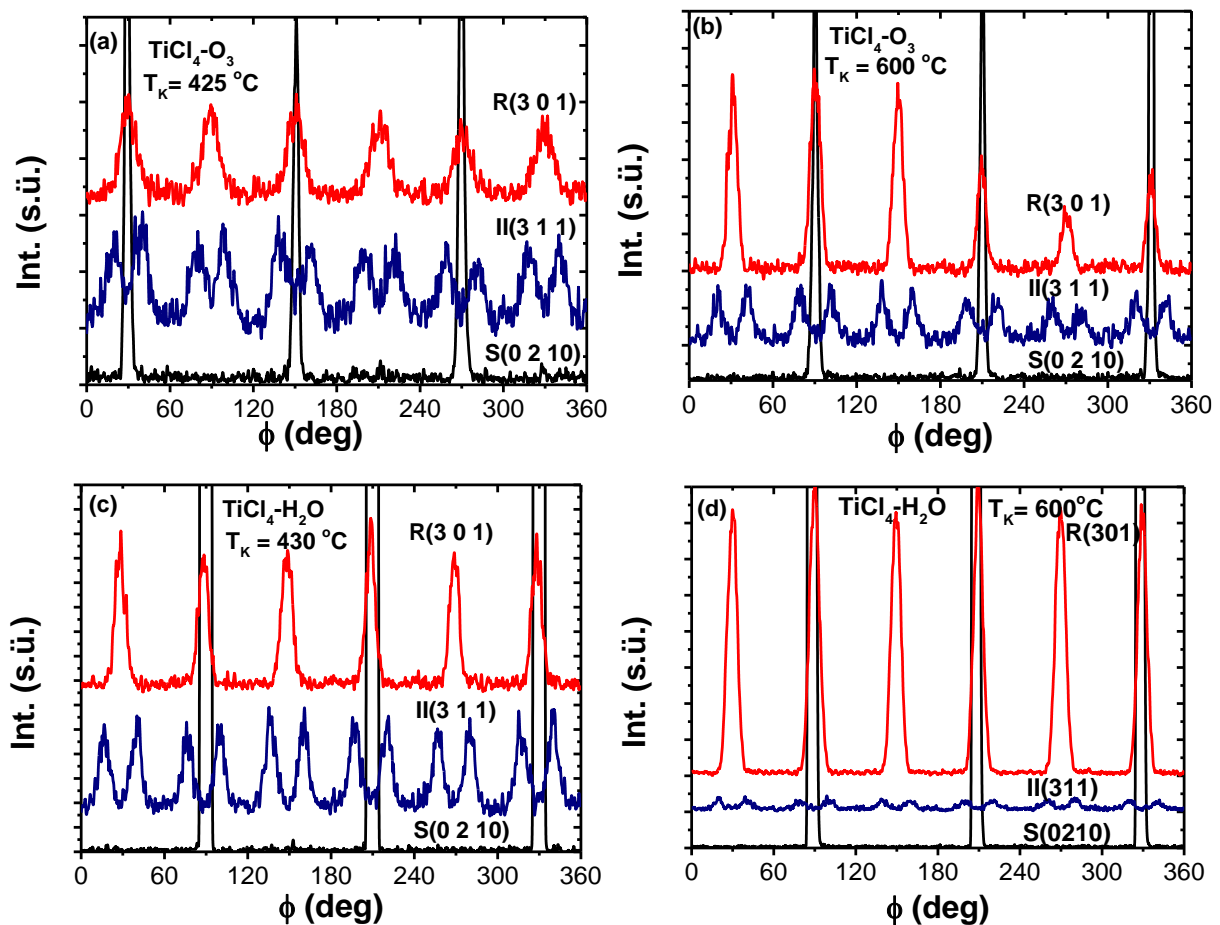
Joonis 15. Tiheduse sõltuvus (a) kasvutemperatuurist ja (b) rakendatud tsüklite arvust 450 °C juures kasvatatud kiledes .

Kilede maksimaalsed tihedused jäid vahemikku 4,2–4,4 g/cm³. Selliste väärtusteni ulatusid nii r-safiirile kui ka c-safiirile kasvatatud kilede tihedused. Erinesid vaid kasvutemperatuuride vahemikud, kus selliste tihedustega kiled erinevates aatomkihtsadestamise protsessides kasvasid (joonis 15a). R-safiiril hakkas kasvatatud kilede tihedus suurenema, kui kasvutemperatuur ületas 300 °C nii TiCl₄-O₃ kui ka TiCl₄-H₂O protsessis. Ramanspektrokoopia ja röntgendifraktsiooni andmetel toimub just selles piirkonnas anataasi üleminek rutiiliks (joonis 6a ja 9a). C-safiiril hakkasid tihedused suurenema, kui sadestustemperatuur ületas 350 °C nii TiCl₄-O₃ kui ka TiCl₄-H₂O protsessis. Mõlemal juhul langeb tiheduse suurenemine hästi kokku TiO₂-II faasi tekkega kiledes (joonis 6b, 7 ja 11). Seepärast võib öelda, et tiheduste suurenemise põhjuseks on faasimuutused kiledes.

TiCl₄-O₃ protsessis temperatuuril 450 °C sünteesitud kilede tiheduse sõltuvus kasvutsüklite arvust on esitatud joonisel 15b. Kõige õhemate, 150 tsükliga kasvatatud (1,4–1,5 nm paksuste) kilede tihedused olid märkimisväärselt väiksemad kui paksematel kiledel ning jäid vahemikku 2,71–2,85 g/cm³. Sellist väikest tihedust saab seletada sellega, et kiled olid kasvanud saarekestena, mis viib nende keskmise tiheduse alla. Saarelisele kasvule viitavad ka nende kilede karedused (joonis 14), mis on võrreldavad kilede paksustega. Paksemate kilede tihedused sõltusid väga vähe rakendatud tsüklite arvust ja seega ka kilede paksusest ning jäid vahemikku 4,26–4,4 g/cm³.

4.4 Kristallstruktuuri orientatsioon, kristalliitide mõõtmised ja faaside osakaal kiledes

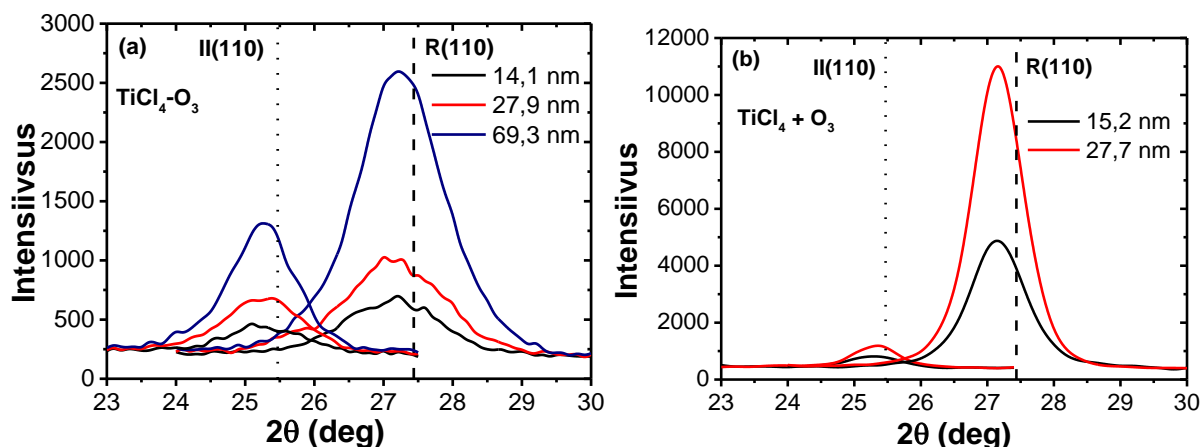
Röntgendifraktsiooni θ - 2θ andmete põhjal kasvasid kiled väga hea kristallstruktuuriga ning väga hästi orienteerituna. Kilede epitaksiaalsuse väljaselgitamiseks teostati ϕ -skaneeringud (joonis 16) temperatuuridel 425 °C (joonis 16a) ja 600 °C (joonis 16b) TiCl_4 -st ja O_3 -st kiledele ning temperatuuridel 430 °C (joonis 16c) ja 600 °C (joonis 16d) TiCl_4 -st H_2O -st kasvatatud kiledele ja vastavatele c-safiirist alustele. C-safiiril tuli välja kolm refleksi. Rutiili (3 0 1) skaneeringul oli näha kuut ning TiO_2 -II puhul 12 refleksi.



Joonis 16. (a, b) TiCl_4 - O_3 protsessis ja (c, d) TiCl_4 - H_2O protsessis erinevatel temperatuuridel c-safiirile kasvatatud kilede R(301), II(311) ja S(0210) ϕ -skaneeringud. R tähistab rutiili, II kõrgrõhufaasi TiO_2 -II ja S substraati.

Skaneeringute põhjal saab öelda, et kilede kristallstruktuur oli orienteeritud ka aluse pinnatasandis ja kiled kasvasid seega epitaksiaalselt. Epitaksiaalsuhted olid järgmised: $[0 \bar{1} 0]_{\text{II}} \parallel [1 2 0]_{\text{S}}$, $[0 0 1]_{\text{II}} \parallel [1 0 0]_{\text{S}}$ ja $[0 1 0]_{\text{R}} \parallel [1 0 0]_{\text{S}}$, $[0 0 1]_{\text{R}} \parallel [1 2 0]_{\text{S}}$. Skaneeringute järgi

saab ka järeldada, et 425–430 °C ja 600 °C juures kasvatatud kilede hinnanguline TiO_2 -II sisaldus oli vastavalt 37–44% ja 5–19%. Seejuures TiO_2 -II sisaldus oli suurem TiCl_4 - O_3 protsessis kasvatatud kiledes.



Joonis 17. C-safiirile temperatuuridel (a) 450 °C ja (b) 600 °C kasvatatud kilede difraktogrammide. Rutiili (110) refleksi mõõtes oli objektihoideja ehk χ -telg kallutatud 43,5° ja TiO_2 -II (110) korral 39,5°.

Rutiili ja TiO_2 -II suhtelise sisalduse täiendavaks hindamiseks viidi läbi difraktsioonanalüüs ka ühele teisele pinnaga kaldu olevate aatomtasandite paarile. Joonisel 17 on esitatud TiCl_4 -st ja O_3 -st c-safiirile temperatuuridel 450 °C (joonis 17a) ja 600 °C (joonis 17b) kasvatatud kilede θ - 2θ difraktogrammide, mis on mõõdetud rutiili (1 1 0) ja TiO_2 -II (1 1 0) tasanditelt. Selleks kallutati objektihoidejat nii, et need tasandid jäid θ - 2θ mõõtmisteks sobiva nurga alla ja viidi läbi vastav skaneering. Rutiili ja TiO_2 -II reflekside intensiivsuste järgi hinnati faaside suhtelist kontsentratsiooni kiledes. Temperatuuril 450 °C kasvatatud kilede TiO_2 -II faasi hinnanguline sisaldus oli 35–43%. Saab öelda, et 800 tsükliga kasvatatud kiledel oli TiO_2 -II osakaal suurim ning 1600 tsükliga kasvatatud kiledel oli TiO_2 -II sisaldus väikseim. Temperatuuril 600 °C sadestatud kiledes oli TiO_2 -II hinnanguline sisaldus 11–12%. Need andmed kattuvad joonistel 6b, 11a ja 12 esitatud tulemustega, mis näitavad et temperatuuritõusul hakkab rutiili osakaal kiles suurenema (joonis 6b ja 11a) ning et kile paksus mõjutab TiO_2 -II sisaldust vähem (joonis 12).

Tabel 5. Erinevatel temperatuuridel kasvatatud kilede paksused ja kristalliitide suurused.

T_K (°C)	TiCl₄-O₃/c-safiir		TiCl₄-H₂O/c-safiir		TiCl₄-O₃/r-safiir	
	Paksus (nm)	Kristalliitide suurus (nm)	Paksus (nm)	Kristalliitide suurus (nm)	Paksus (nm)	Kristalliitide suurus (nm)
350	44,1	20	62,2	20	39,3	19
400	31,9	33	—	—	35,1	33
425	28,6	30	46,7	46	33,6	29
450	27,9	30	—	—	32,9	17
500	24,4	26	48,9	53	30,2	22
550	23,9	25	—	—	30,4	23
600	27,7	28	65,9	57	35,5	32
680	—	—	99,1	67	—	—

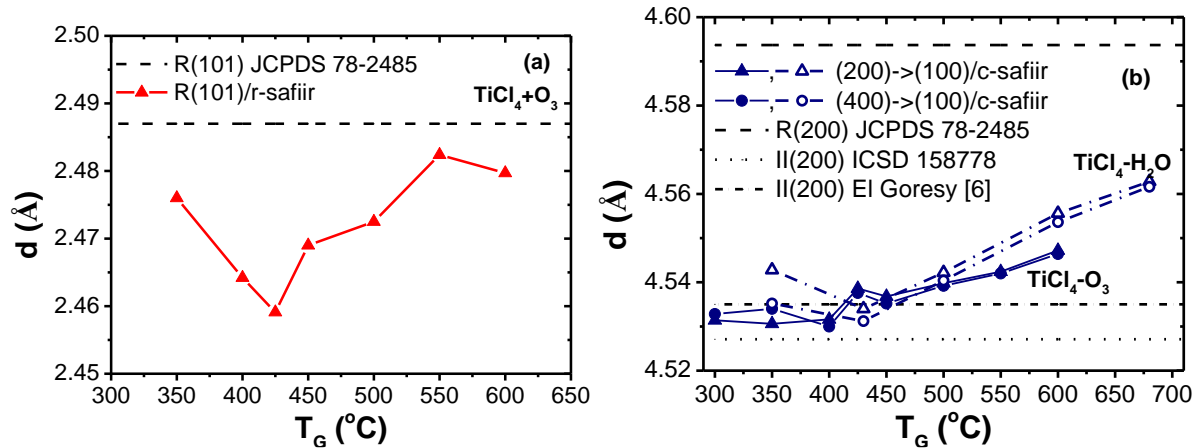
Kristalliitide suuruste määramiseks kasutati röntgendifraktsiooni θ - 2θ analüüsist saadud refleksi intensiivsusi, integraalseid poollaiusi ja pindalasid. Kristalliitide mõõtmed arvutati Scherrer'i valemi järgi [93]. C-safiirile kasvatatud kilede pinnanormaali suunalised kristalliitide suurused TiCl₄-O₃ protsessis olid võrreldavad kile paksusega, kui sadestustemperatuurid jäid vahemikku 400–600 °C (tabel 5). R-safiirile temperatuuridel 400, 425 ja 600 °C kasvatatud kiledes olid kristalliitide mõõtmed küll lähedased kile paksustele, kuid jäid viimastest siiski väiksemaks. TiCl₄-H₂O protsessis olid kilede kristalliitide mõõtmed võrreldavad kile paksusega kasvutemperatuuridel 425–500 °C c-safiiridele kasvatatud kiledel.

Tabel 6. Temperatuuril 450 °C erineva tsüklite arvuga kasvatatud kilede paksused ja kristalliitide suurused.

Tsüklite arv	TiCl₄-O₃/c-safiir		TiCl₄-O₃/r-safiir	
	Paksus (nm)	Kristalliitide suurus (nm)	Paksus (nm)	Kristalliitide suurus (nm)
150	1,5	6	1,4	8
400	14,1	14	17,0	14
800	27,9	30	32,9	16
1600	69,3	60	65,0	20

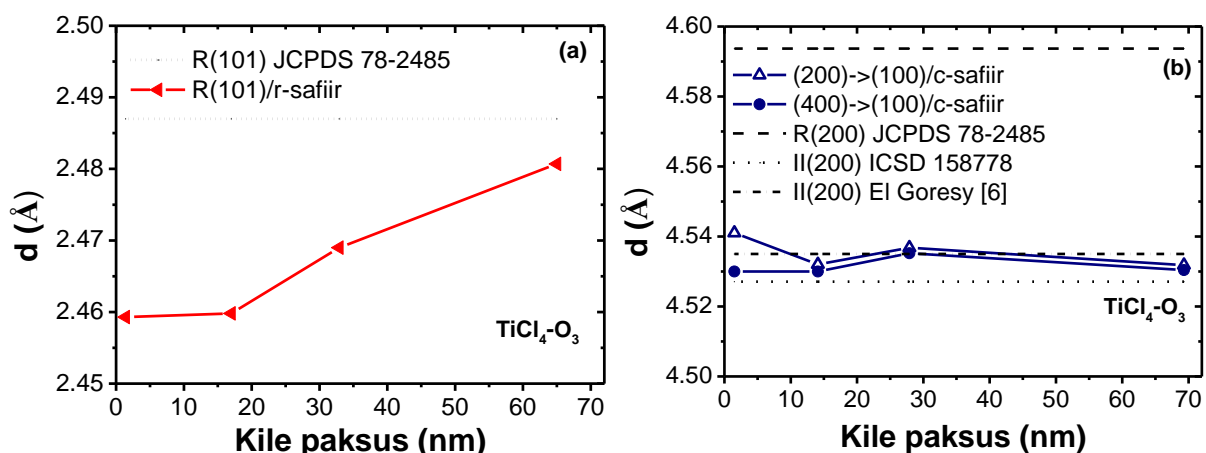
TiCl₄-O₃ protsessis 150–800 tsükliga c-safiirile kasvatatud kilede kristalliitide pinnanormaali suunalised mõõtmed olid võrreldavad kile paksustega kogu uuritud paksuste vahemikus, mida ei saa täheldada r-safiirile kasvanud kilede jaoks (tabel 6). Siit järeldub, et c-safiirile kasvatatud kiledes, milles tekkis TiO₂-II faas, ulatusid kristalliidid läbi kogu kile, kuid r-safiirile kasvatatud kiledes teatud kile paksustel ilmselt katkes aluse pinnalt alguse saanud kristalliitide kasv ja moodustusid uued kristalliidid. Alterantiivne seletus nendele tulemustele on, et r-safiirile

kasvatatud kiledes olevad pinged põhjustavad röntgendifraktsiooni meetodil määratud kristalliidi mõõtmete näivat vähenemist. Täiendavat selgust selles küsimuses võiksid tuua kõrglahutusega läbivalgustava elektronmikroskoopilised mõõtmised.



Joonis 18. (a) R-safiirile ja (b) c-safiirile kasvatatud kilede aatomtasandite vahekauguste sõltuvus sadestustemperatuurist.

Röntgendifraktsiooni mõõtmiste tulemused lubasid analüüsida ja võrrelda ka kasvatusprotsesside parameetrite mõju aatomtasandite vahelistele kaugustele kiledes. Joonisel 18 on näidatud, kuidas sõltus aatomtasandite vahekaugus sadestustemperatuurist. Horisontaaljoontega on tähistatud andmebaasides toodud väärtused. Käesolevas töös saadud eksperimentaalsed väärtused on arvatud rutiili/TiO₂-II (2 0 0) ja (4 0 0) refleksi asukohtade järgi. On näha, et r-safiirile kasvatatud kilede aatomtasandite vahekaugus oli minimaalne kasvutemperatuuril 425 °C (joonis 18a), mis viitab sellele, et sellel temperatuuril oli võre [1 0 1] suunas kõige rohkem kokku surutud. Temperatuuril 550–600 °C kasvatatud kilede puhul oli aatomtasandite vahekaugus kõige lähedasem andmebaasist saadud väärtusele. Vaadates, c-safiirile kasvatatud kilede aatomtasanditevahelisi kaugusi (joonis 19b), on näha, et need langesid kokku pigem TiO₂-II jaoks andmebaasides toodud väärtustega. Temperatuuri tõstmisel hakkasid aatomtasandite vahekaugused lähenema rutiili (1 0 0) andmebaasiväärtustele. Eriti hästi oli seda märgata just TiCl₄-H₂O protsessis kasvatatud kilede korral.

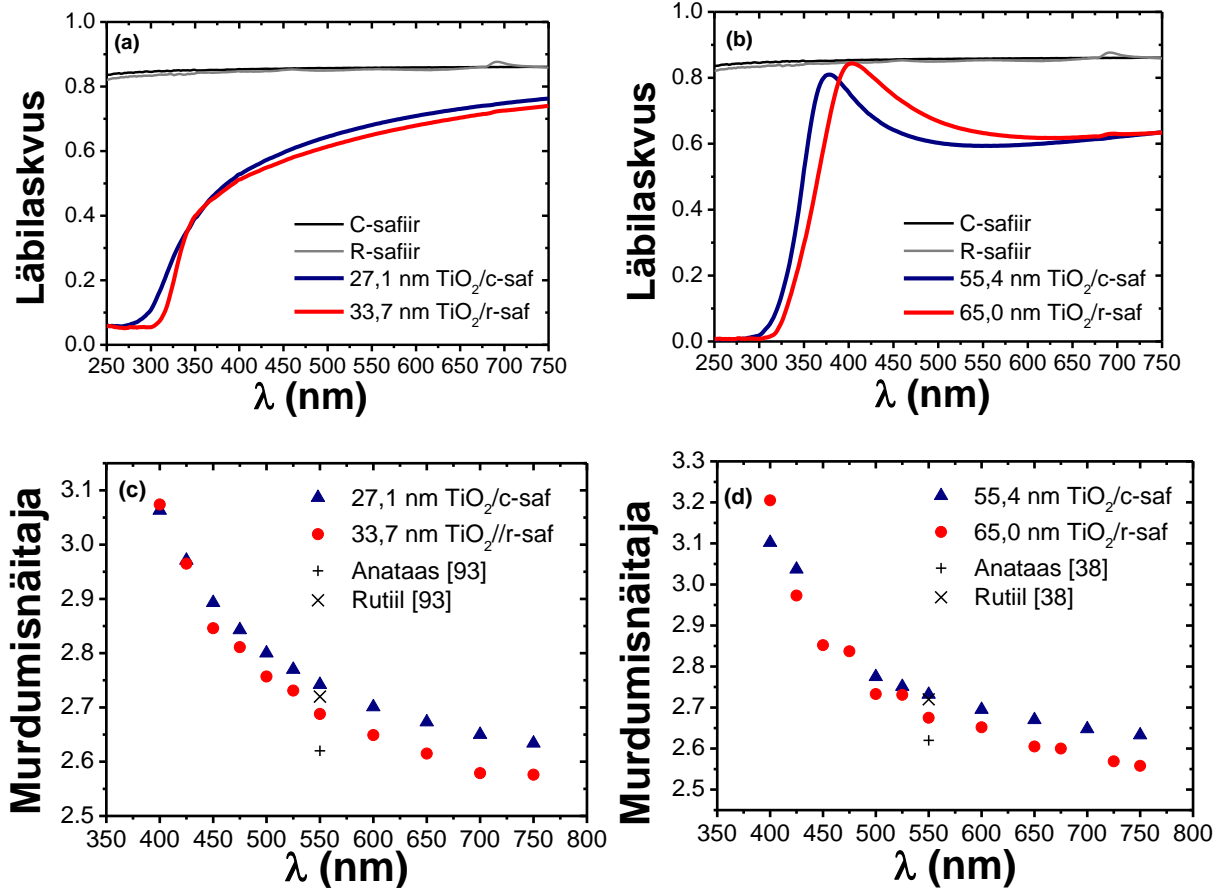


Joonis 19. (a) R-safiirile ja (b) c-safiirile 450 °C juures kasvatatud kilede aatomtasandite vahekauguste sõltuvus kile paksusest.

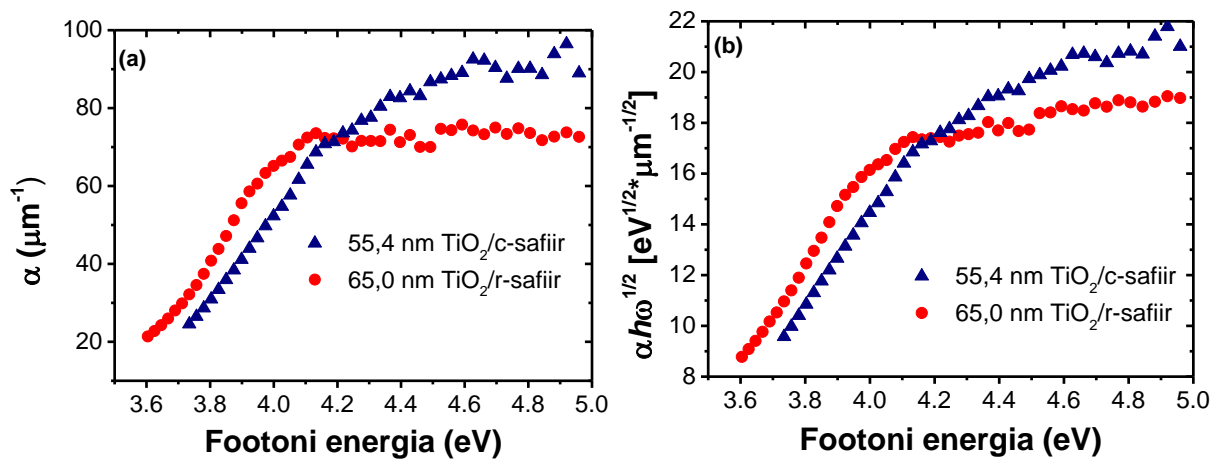
Joonisel 19 on esitatud aatomtasandite vahekauguse sõltuvus temperatuuril 450 °C kasvatatud kilede paksusest. R-safiirile kasvatatud kiledel (joonis 19a) sõltus aatomtasandite vahekaugus kile paksusest tugevasti. Paksuse suurenemisel aatomtasandite vahekaugused suurenesid ning lähenesid rutiili (1 0 1) andmebaasiväärtusele. Seda võib seletada sellega, et kile paksuse suurenedes aluse mõju kasvavale kilele väheneb või toimub pingete relaxseerumine uute kristalliitide tekke tulemusel, millele viitavad tabelis 6 toodud andmed. C-safiiralusele kasvatatud kiledel (joonis 19b) sõltuvus nii tugev ei olnud. Olenemata kile paksusest, langesid aatomtasandite vahekaugused kokku pigem TiO₂-II kui rutiili andmebaasiväärtustega. Põhjus, miks paksuse suurenedes aatomtasanditevahelised kaugused c-safiiril ei muutu, võib tuleneda sellest, et TiO₂-II teke vähendab sisepingeid kiledes ja stabiliseerib kord juba tekkinud struktuuri.

4.5 Spektrofotomeetria tulemused

Et määrata kilede murdumisnäitajad ning keelutsooni laiused E_g , registreeriti TiCl₄-O₃ protsessis 450 °C juures kasvatatud kilede läbilaskvusspektrid (joonis 20a ja b). Läbilaskvusspektritest arvutati kilede murdumisnäitajad (joonis 20c ja 20d). R-safiirile kasvatatud kilede murdumisnäitajad olid mõnevõrra väiksemad, kui c-safiirile kasvatatud kiledel (joonis 20c ja 20d). 550 nm juures olid õhemate kilede murdumisnäitajad 2,69 r-safiiril ja 2,74 c-safiiril (joonis 20c). Paksematel kiledel olid vastavad väärtused 2,68 ja 2,73 (joonis 20d). Seega TiO₂-II murdumisnäitaja on nähtavas spektri piirkonnas suurem kui rutiili murdumisnäitaja.



Joonis 20. $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis 450°C juures kasvatatud kilede (a, b) läbilaskvusspektrid ja (c, d) kilede murdumisnäitajate sõltuvus lainepikkusest.



Joonis 21. $\text{TiCl}_4\text{-O}_3$ protsessis 450°C juures kasvatatud kilede (a) neeldumiskoeffitsiendi α ja (b) $\sqrt{\alpha h\nu}$ sõltuvus footoni energiast.

Kilede keelutsooni laiuse kindlakstegemiseks arvutati läbilaskvusspektritest neeldumiskoeffitsient α , mille sõltuvus footoni energiast on toodud joonisel 21a. Sellest

arvutatud $\sqrt{ah\omega}$ sõltuvus footoni energiast on toodud joonisel 21b. On näha, et $\sqrt{ah\omega}$ sõltuvusel footoni energiast leidub lineaarne piirkond, mis viitab sellele, et elektronide üleminek valentstsoonist juhtivustsooni toimub mitteotseselt [94]. Sellistele üleminekutele vastavad keelutsooni laiused on joonisel 21b esitatud sõltuvustest leitudena $E_g = 3,19$ eV r-safiiril ja $E_g = 3,20$ eV c-safiiril. Nendest andmetest võib järeldada, et kuigi TiO₂-II neeldumisspekter on võrreldes rutiili neeldumisspektriga nihutatud veidi suuremate footoni energiate suunas (joonis 21a), ei erine TiO₂-II keelutsooni laius siiski oluliselt rutiili keelutsooni laiusest.

5 Kokkuvõte

Käesolevas töös uuriti aatomkihtsadestamise meetodil r- ja c-safiirile kasvatatud õhukesi TiO_2 kileid. Aatomkihtsadestamise lähteaineteks olid TiCl_4 ja O_3 sadestustemperatuuride vahemikus 250–600 °C ning TiCl_4 ja H_2O temperatuuridel 350–680 °C. Uuritud kilede paksused jäid vahemikku 1,4–100 nm. Kilede kasvujärgseks uurimiseks kasutati ramanspektrokoopiat, röntgenpeegeldust, röntgendifraktsioonanalüüsi ja spektrofotomeetriat.

Kilede faasikoostis sõltus safiiraluse orientatsioonist, kasvutemperatuurist ja lähteainete valikust. Kasvutemperatuuridel üle 350 °C kasvas r-safiirile (1 0 1) orientatsiooniga rutiil. Lähteainete paarist TiCl_4 - O_3 kasvas c-safiirile (1 0 0) orientatsiooniga rutiili ja titaandioksiidi kõrgrõhufaasi TiO_2 -II segu temperatuuridel alates 400 °C. Lähteainete paarist TiCl_4 - H_2O tekkis TiO_2 -II kiledesse kasvutemperatuuridel alates 430 °C. R-safiiril TiO_2 -II ei leitud. TiO_2 -II faasi teke vähendas kilede kasvukiirust TiCl_4 -st ja O_3 -st. Selgitati välja, et TiO_2 -II ja rutiili segu kasv c-safiirile ja rutiili kasv r-safiirile toimub epitaksiaalselt mõlemas uuritud aatomkihtsadestamise protsessis.

Tehti kindlaks tiheduse ja kareduse sõltuvus sadestustemperatuurist, kasvualusest ja lähteainetest. Kilede maksimaalsed tihedused jäid vahemikku 4,2–4,4 g/cm³ ning minimaalsed kilede karedused olid ~1 ja 2 nm vastavalt TiCl_4 - O_3 ning TiCl_4 - H_2O -protsessis.

Määrati kilede murdumisnäitajad, mis jäid vahemikku 2,68–2,74 lainepikkusel 550 nm. R-safiirile 450 °C juures kasvatatud kilede murdumisnäitajad olid mõnevõrra väiksemad kui kiledel, mis olid kasvatatud samal temperatuuril c-safiirile. Kilede keelutsoonilaiused olid 3,19 eV r-safiiril ja 3,20 eV c-safiiril. Seega TiO_2 -II murdumisnäitaja on veidi suurem rutiili murdumisnäitajast, kuid nende faasid keelutsooni laiused ei erine oluliselt.

Lõpetuseks soovin tänada L. Aarikut, A. Kasikovi, A. A. Kiislerit, H. Mändarit ja A. Niiliskit00, kes aitasid kaasa selle töö valmimisele. Eriliselt suured tänuavaldused minu juhendajatele, Jaan Aarikule ja Aivar Tarrele, nende igakülgse abi eest.

6 Kasutatud kirjandus

- [1] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, M. Schuisky, A. Hårsta, „Atomic layer growth of epitaxial TiO₂ thin films from TiCl₄ and H₂O on α -Al₂O₃ substrates“, J. Cryst. Growth 242 (2002) 189–198.
- [2] A. Tarre, K. Möldre, A. Niilisk, H. Mändar, J. Aarik, A. Rosental, „Atomic layer deposition of epitaxial TiO₂ II on c-sapphire“, J. Vac. Sci. Technol. A 31(1) (2013) 01A118-1–01A118-5.
- [3] N.A. Drubovinskaia, L.S. Dubrovinsky, R. Ahuja, V.B. Prokopenko, V. Dmitriev, H.P. Weber, J.M. Osorio-Guillen, B. Johansson, „Experimental and theoretical identification of a new high-pressure TiO₂ polymorph“, Phy. Rev. Lett. 87(27) (2001) 275501-1–275501-4.
- [4] R. Ahuja, L.S. Dubrovinsky, „Cotunnite-structured titanium dioxide and the hardest known oxide“, High Pressure Res. 22 (2002) 429–433.
- [5] X. Wu, W. Holbig, G. Steinle-Neumann, „Structural stability of TiO₂ at high pressure in density-functional theory based calculations“, J. Phys.: Condens. Matter 22 (2010) 295501.
- [6] A. El Goresy, M. Chen, P. Gillet, L. Dubrovinsky, G. Graup, R. Ahuja, „A natural shock-induced dense polymorph of rutile with α -PbO₂ structure in the suevite from the Ries crater in Germany“, Earth. Planet. Sci. Lett. 192 (2001) 485–495.
- [7] T.I. Dyuzheva, L.M. Lityagina, N.A. Bendeliani, „Hydrothermal crystal growth of the high-pressure phases of α -PbO₂ and TiO₂ II“, J. Alloys Compd. 377 (2004) 17–20.
- [8] L. Gerward, J.S. Olsen, „Post-rutile high-pressure phases in TiO₂“, J. Appl. Cryst. 30 (1997) 259–264.
- [9] S.L. Hwang, P. Shen, H.T. Chu, T.F. Yui, „Nanometer-size α -PbO₂-type TiO₂ in garnet: a thermobarometer for ultrahigh-pressure metamorphism“, Science 288 (2000) 321–324.
- [10] X. Wu, D. Meng, Y. Han, „ α -PbO₂-type nanophase of TiO₂ from coesite-bearing eclogite in the Dabie Mountains, China“, Am. Mineral. 90 (2005) 1458–1461.
- [11] D. Meng, X. Wu, X. Fan, Z. Zhang, H. Chen, X. Meng, J. Zheng, „High pressure response of rutile polymorphs and its significance for indicating the subduction depth of continental crust“, Acta Geol. Sinica 82(2) (2008) 371–376.
- [12] Z.G. Mei, Y. Wang, S.L. Shang, Z.K. Liu, „First-principles study of lattice dynamics and thermodynamics of TiO₂ polymorphs“, Inorg. Chem. 50 (2011) 6996–7003.
- [13] J.K. Dewhurst, J.E. Lowther, „High-pressure structural phases of titanium dioxide“, Phys. Rev. B 54(6) (1996) R3673–R3675.
- [14] J. Staun Olsen, L. Gerward, J.Z. Jiang, „On the rutile/ α -PbO₂-type phase boundary of TiO₂“, J. Phy. Chem. Solids 60 (1999) 229–233.

- [15] J. Muscat, V. Swamy, N.M. Harrison, „First-principles calculations of the phase stability of TiO₂“, Phys. Rev. B 65 (2002) 224112-1–224112-15.
- [16] Z.G. Mei, Y. Wang, S. Shang, Z.K. Liu, „First-principles study of the mechanical properties and phase stability of TiO₂“, Comp. Mater. Sci. 83 (2014) 114–119.
- [17] M.E. Arroyo-de Dompablo, A. Morales-Garcia, M. Taravillo, „DFT+U calculations of crystal lattice, electronic structure, and phase stability under pressure of TiO₂ polymorphs“, J. Chem. Phys. 135 (2011) 054503-1–054503-9.
- [18] P.Y. Simons, F. Dachille, „The structure of TiO₂ II, a high-pressure phase of TiO₂“, Acta Cryst. 23 (1967) 334–336.
- [19] T. Arlt, M. Bermejo, M.A. Blanco, L. Gerward, J.Z. Jiang, J. Staun Olsen, J.M. Recio, „High-pressure polymorphs of anatase TiO₂“, Phys. Rev. B 61(21) (2000) 14414–14419.
- [20] S.Y. Chen, P. Shen, „Laser ablation condensation of α -PbO₂-type TiO₂“, Phys. Rev. Lett. 89(9) (2002) 096106-1–096106-4.
- [21] K. Spektor, D.T. Tran, K. Leinenweber, U. Häussermann, „Transformation of rutile to TiO₂-II in a high pressure hydrothermal environment“, J. Solid State Chem. 206 (2013) 209–216.
- [22] R.K. Linde, P.S. DeCarli, „Polymorphic behavior of titania under dynamic loading“, The J. Chem. Phys. 50(1) (1969) 319–325.
- [23] Y. Cai, C. Zhang, Y.P. Feng, „Dielectric properties and lattice dynamics of α -PbO₂-type TiO₂: The role of soft phonon modes in pressure-induced phase transition to baddeleyite-type TiO₂“, Phys. Rev. B 84 (2011) 094107-1–094107-8.
- [24] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, „Atomic-layer growth of TiO₂-II thin films“, Philos. Mag. Lett. 73(3) (1996) 115–119.
- [25] M.Y. Kuo, C.L. Chen, C.Y. Hua, H.C. Yang, P. Shen, „Density functional theory calculations of dense TiO₂ polymorphs: implication for visible-light-responsive photocatalysts“, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 8693–8700.
- [26] J. Pascual, J. Camassel, H. Mathieu, „Fine structure in the intrinsic absorption edge of TiO₂“, Phys. Rev. B 18(10) (1978) 5606–5614.
- [27] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P.E. Schmid, F. Levy, „Electrical and optical properties of TiO₂ anatase thin films“, J. of Appl. Phys. 75 (1994) 2042–2047.
- [28] M. Ritala, M. Leskelä, „Titanium isopropoxide as a precursor in atomic layer epitaxy of titanium dioxide thin films“, Chem. Mater. 5 (1993) 1174–1181.

- [29] K. Kukli, M. Ritala, M. Schuisky, M. Leskelä, T. Sajavaara, J. Keinonen, T. Uustare, A. Hårsta, „Atomic layer deposition of titanium oxide from TiI_4 and H_2O_2 ”, *Chem. Vap. Deposition* 6(6) (2000) 303–310.
- [30] J. Aarik, A. Aidla, V. Sammelselg, T. Uustare, M. Ritala, M. Leskelä, „Characterization of titanium dioxide atomic layer growth from titanium ethoxide and water”, *Thin Solid Films* 370 (2000) 163–172.
- [31] M.H. Suhail, G. Mohan Rao, S. Mohan, „DC reactive magnetron sputtering of titanium structural and optical characterization of TiO_2 films”, *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1421–1427.
- [32] K. Narashimha Rao, S. Mohan, „Optical properties of electron beam evaporated TiO_2 films deposited in an ionized oxygen medium”, *J. Vac. Sci. Technol., A* 8 (1990) 3260–2164.
- [33] M. Mosaddeq-ur-Rahman, G. Yu, T. Soga, T. Jimbo, H. Ebisu, M. Umeno, „Refractive index and degree of inhomogeneity of nanocrystalline TiO_2 thin films: Effects of substrate and annealing temperature”, *J. Appl. Phys.* 88 (2000) 4634–4641.
- [34] L. Martinu, D. Poitras, „Plasma deposition of optical films and coatings: A review”, *J. Vac. Sci. Technol., A* 18 (2000) 2619–2645.
- [35] D.J. Kim, S.H. Hahn, S.H. Oh, E.J. Kim, „Influence of calcination temperature on structural and optical properties of TiO_2 thin films prepared by sol-gel dip coating”, *Mater. Lett.* 57 (2002) 355–360.
- [36] C. Yang, H. Fan, Y. Xi, J. Chen, Z. Li, „Effects of depositing temperatures on structure and optical properties of TiO_2 films deposited by ion beam assisted electron beam evaporation”, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 2685–2689.
- [37] D. Di Claudio, A.R. Phani, S. Santucci, „Enhanced optical properties of sol-gel derived TiO_2 films using microwave irradiation”, *Opt. Mater.* 30 (2007) 279–284.
- [38] A. Bendavid, P.J. Martin, H. Takikawa, „Deposition and modification of titanium dioxide thin films by filtered arc deposition”, *Thin Solid Films* 360 (2000) 241–249.
- [39] R. Mechiakh, F. Meriche, R. Kremer, R. Bensaha, B. Boudine, A. Boudrioua, „ TiO_2 thin films prepared by sol-gel method for waveguiding applications: Correlation between the structural and optical properties”, *Opt. Mater.* 30 (2007) 645–651.
- [40] T. Busani, R.A.B. Devine, „Dielectric and infrared properties of TiO_2 films containing anatase and rutile”, *Semicond. Sci. Technol.* 20 (2005) 870–875.
- [41] S. Sankar, K.G. Gopochandran, „Effect of annealing on the structural, electrical and optical properties of nanostructured TiO_2 thin films”, *Cryst. Res. Technol.* 44(9) (2009) 989–994.
- [42] K. Narasimha Rao, „Influence of deposition parameters on optical properties of TiO_2 films”, *Opt. Eng.* 41(9) (2002) 2357–2364.

- [43] D.J. Won, C.H. Wang, H.K. Jang, D.J. Choi, „Effects of thermally induced anatase-to-rutile phase transition in MOCVD-grown TiO₂ films on structural and optical properties”, *Appl. Phys. A* 73 (2001) 595–600.
- [44] T. Nishide, M. Sato, H. Hara, „Crystal structure and optical property of TiO₂ gels and films prepared from Ti-edta complexes as titania precursors”, *J. Mater. Sci.* 35 (2000) 465–469.
- [45] A. Markowska-Szczupak, K. Ulfig, B. Grzmil, A.W. Morawski, „A preliminary study on antifungal effect of TiO₂-based paints in natural indoor light“, *Pol. J. Chem. Technol.* 12(4) (2010) 53–57.
- [46] F.Chen, X. Yang, Q. Wu, „Antifungal capability of TiO₂ coated film on moist wood“, *Build. Environ.* 44 (2009) 1088–1093.
- [47] W. Kangwansupamonkon, V. Lauruengtana, S. Surassmo, U. Ruktanonchai, „Antibacterial effect of apatite-coated titanium dioxide for textiles applications“, *Nanomed. Nanotechnol.* 5 (2009) 240–249.
- [48] R. Rahal, T. Pigot, D. Foix, S. Lancombe, „Photocatalytic efficiency and self-cleaning properties under visible light of cotton fabrics coated with sensitized TiO₂“, *Appl. Catal., B* 104 (2011) 361–372.
- [49] S.Y. Lee, S.J. Park, „TiO₂ photocatalyst for water treatment applications“, *J. Ind Eng.Chem.* 19 (2013) 1761–1769.
- [50] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk, „TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena“, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [51] Y. Paz, Z. Luo, R. Rabenberg, A. Heller, „Photooxidative self-cleaning transparent titanium dioxide films on glass“, *J. Mater. Res.* 10(11) (1995) 2842–2848.
- [52] Y. Sekiguchi, Y. Yao, Y. Ohko, K. Tanaks, T. Ishido, A. Fujishima, Y. Kubota, „Self-sterilizing catheters with titanium dioxide photocatalyst thin films for clean intermittent catheterization: Basis and study of clinical use“, *Int. J. Urol.* 14 (2007) 426–430.
- [53] P. Evans, D.W. Sheel, „Photoactive and antibacterial TiO₂ thin films on stainless steel“, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 9319–9324.
- [54] Z. Tian-Hui, P. Ling-Yu, Z. Su-Ling, X. Zheng, W. Qian, K. Chao, „Application of TiO₂ with different structures on solar cells“, *Chin. Phys. B* 21(11) (2012) 118401-1–118401-5.
- [55] L.A. Majewski, R. Schroeder, M. Grell, „Low-voltage, high-performance organic field-effect transistors with an ultra-thin TiO₂ layer as gate insulator“, *Adv. Funct. Mater* 15 (2005) 1017–1022.

- [56] S.A. Campbell, D.C. Gilmer, X.C. Wang, M.T. Hsiesh, H.S. Kim, W.L. Gladfelter, J. Yan, „MOSFET transistors fabricated with high permittivity TiO₂ dielectrics“, *Trans. Electron Devices* 44(1) (1997) 104–109.
- [57] B.J. Choi, D.S. Jeong, S.K. Kim, C. Rohde, S. Choi, J.H. Oh, H.J. Kim, C.S. Hwang, K. Szot, R. Waser, B. Reichenberg, S. Tiedke, „Resistive switching mechanism of TiO₂ films grown by atomic-layer deposition“, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 033715-1–033715-10.
- [58] Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S.H. Moslih, J. Cole, S. Russo, N. Rockelmann, „Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films“, *Sens. Actuators B* 83 (2002) 160–163.
- [59] G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M.Z. Atashbar, W. Wlodarski, „Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications“, *Sens. Actuators B* 66 (2000) 139–141.
- [60] A. Melendez-Ceballos, S.M. Fernandez-Valverde, C. Barrera-Diaz, V. Albin, V. Lair, A. Ringuede, M. Cassir, „TiO₂ protective coatings processed by atomic layer deposition for the improvement of MCFC cathode“, *Int. J. Hydrogen Energ.* 38 (2013) 13443–13452.
- [61] C.X. Shan, X. Hou, K-L.Choy, „Corrosion resistance of TiO₂ films grown on stainless steel by atomic layer deposition“, *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 2399–2402.
- [62] J. Wang, G. Zhou, C. Chen, H. Yu, T. Wang, Y. Ma, G. Jia, Y. Gao, B. Li, J. Sun, Y. Li, F. Jiao, Y. Zhao, Z. Chai, „Acute toxicity and biodistribution of diferent sized titanium dioxide particles in mice after oral administration“, *Toxicol. Lett.* 168 (2007) 176–185.
- [63] D.W. Meng, X.L. Wu, F. Sun, L.W. Huang, F. Liu, Y.J. Han, J.P. Zheng, X. Meng, R. Mason, „High-pressure polymorphic transformation of rutile to α -PbO₂-type TiO₂ at {0 1 1}_R twin boundaries“, *Micron* 39 (2008) 280–286.
- [64] T. Suntola, „Atomic layer epitaxy“, In: *Handbook of Crystal Growth*, Elsevier Science (1994) 601–663.
- [65] M. Ritala, M. Lesklä, E. Nykänen, P. Soininen, L. Niinistö, „Growth of titanium dioxide thin films by atomic layer epitaxy“, *Thin Solid Films* 255 (1993) 288–295.
- [66] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, V. Sammelselg, „Morphology and structure of TiO₂ thin films grown by atomic layer deposition“, *J. Cryst. Growth* 148 (1995) 268–275.
- [67] J. Aarik, A. Aidla, A-A. Kiisler, T. Uustare, V. Sammelselg, „Effect of crystal structure on optical properties of TiO₂ films grown by atomic layer deposition“, *Thin Solid Films* 305 (1997) 270–273.
- [68] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, V. Sammelselg, „Anomalous effect of temperature on atomic layer deposition of titanium dioxide“, *J. Cryst. Growth* 220 (2000) 531–537.

- [69] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, M. Ritala, M. Leskelä, „Titanium isopropoxide as a precursor for atomic layer deposition: characterization of titanium dioxide growth process”, *Appl. Surf. Sci.* 161 (2000) 385–395.
- [70] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, „Atomic layer deposition of titanium dioxide from TiCl_4 and H_2O : investigation of growth mechanism”, *Appl. Surf. Sci.* 172 (2001) 148–158.
- [71] M. Schuisky, K. Kukli, J. Aarik, J. Lu, A. Hårsta, „Epitaxial growth of TiO_2 films in a hydroxyl-free atomic layer deposition process”, *J. Cryst. Growth* 235 (2002) 293–299.
- [72] J. Aarik, A. Aidla, H. Mändar, T. Uustare, M. Schuisky, A. Hårsta, „Atomic layer growth of epitaxial TiO_2 films from TiCl_4 and H_2O on $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ substrates”, *J. Cryst. Growth* 242 (2002) 189–198.
- [73] V.F. Silva, V. Bouquet, S. Deputier, S. Boursicot, S. Ollivier, I.T. Weber, V.L. Silva, I.M.G. Santos, M. Guilloux-Viry, A. Perrin, „Substrate-controlled allotropic phases and growth orientation of TiO_2 epitaxial thin films”, *J. Appl. Crystallogr.* 43(6) (2010) 1502–1512.
- [74] R.L. Puurunen, T. Sajavaara, E. Santala, V. Miikkulainen, T. Saukkonen, M. Laitinen, M. Leskelä, „Controlling the crystallinity and roughness of atomic layer deposited titanium dioxide films”, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11 (2011) 8101–8107.
- [75] L. Aarik, T. Arroval, R. Rammula, H. Mändar, V. Sammelselg, J. Aarik, „Atomic layer deposition of TiO_2 from TiCl_4 and O_3 ”, *Thin Solid Films* 542 (2013) 100–107.
- [76] L.B. Freud, S. Suresh, „Thin Film Materials”, Cambridge University Press (2006) 30.
- [77] A.S. Cooper, „Precise lattice constants of germanium, aluminum, gallium, arsenide, uranium, sulphur, quartz and sapphire”, *Acta Cryst.* 15 (1962) 578–582.
- [78] M. Lucht, M. Lerche, H.C. Wille, Y.V. Shvyd’ko, H.D. Rüter, E. Gerdau, P. Becker, „Precise measurement of the lattice parameters of sapphire in the temperature range 4.5 K–250 K using the Mössbauer wavelength standard”, *J. Appl. Cryst.* 36(4) (2003) 1075–1081.
- [79] H.V. Hart, H.G. Drickamer, „Effect of high pressure on the lattice parameters of Al_2O_3 ”, *J. Chem. Phys.* 43 (1965) 2265–2267.
- [80] S. Halfner, M. Raymond, „Selfconsistent ionic potentials, fields, and field gradients at the lattice sites of corundum (Al_2O_3)”, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 3570–3579.
- [81] J. Narayan, K. Dovidenko, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, „Defects and interfaces in epitaxial $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{AlN}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ heterostructures”, *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2597–2601.

- [82] J. Aarik, J. Karlis, H. Mändar, T. Uustare, V. Sammelselg, „Influence of structure development on atomic layer deposition of TiO₂ thin films”, Appl. Surf. Sci. 181 (2001) 339–348.
- [83] L. Avril, S. Reymond-Laruinaz, J.M. Decams, S. Bruyere, V. Potin, M.C. Marco de Lucas, L. Imhoff, „TiO₂ anatase films obtained by direct liquid injection atomic layer deposition at low temperature”, Appl. Surf. Sci. 288 (2014) 201–207.
- [84] V. Pore, A. Rahtu, M. Leskelä, M. Ritala, T. Sajavaara, J. Keinonen, „Atomic layer deposition of photocatalytic TiO₂ thin films from titanium tetramethoxide and water”, Chem. Vap. Deposition 10(3) (2004) 143–148.
- [85] M. Schuisky, A. Harsta, A. Aidla, K. Kukli, A-A. Kiisler, J. Aarik, „Atomic layer chemical vapor deposition of TiO₂ low temperature epitaxy of rutile and anatase”, J. Electrochem. Soc. 147(9) (2000) 3319–3325.
- [86] J. Aarik, A. Aidla, T. Uustare, K. Kukli, V. Sammelselg, M. Ritala, M. Leskelä, „Atomic layer deposition of TiO₂ thin films from TiI₄ and H₂O”, Appl. Surf. Sci. 193 (2002) 277–286.
- [87] S.Q. Xiao, U. Dahmen, A.H. Heuer, „Phase transformation of TiO₂ precipitates in sapphire (α -Al₂O₃) induced by the loss of coherency”, Philos. Mag. A 75(1) (1997) 221–238.
- [88] „X-ray diffraction analysis for thin film samples. Training textbook”, Application Laboratory Rigaku Corporation, First Edition (2009).
- [89] H. Mändar „Röntgendifraktsiooni kursus. Difraktogrammide saamine, töötlemine ja analüüs”, Tartu Ülikool, Materjaliteaduse instituut (1999).
- [90] P.J. Larkin „IR and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation”, Elsevier Inc. (2011).
- [91] S. Šašić, Y. Ozaki, „Raman, Infrared and Near-Infrared Chemical Imaging”, John Wiley & Sons Inc. (2010).
- [92] R. Swanepoel, „Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon”, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16 (1983) 1214–1222.
- [93] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, „Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size”, J. Appl. Cryst. 11 (1987) 102–113.
- [94] A. M. Salem, „Optical constants and associated functions of CdGa₂Se₄ thin films”, J. Phys. D: Appl. Phys. 36 (2003) 1030–1035.

7 Summary

Atomic layer deposition of epitaxial TiO₂ on sapphire: Effect of substrate orientation on structure and growth rate of thin films

Kristel Möldre

Atomic layer deposited titanium dioxide thin films were investigated in this work. The films were deposited on r- and c-sapphire substrates from TiCl₄ and O₃ at temperatures 250–600 °C and from TiCl₄ and H₂O at 350–680 °C. The film thicknesses ranged from 1.4 to 100 nm. Raman spectroscopy, X-ray diffraction, X-ray reflection and spectrophotometry were used for post-growth characterization of the films.

Structural studies demonstrated that the phase composition of the films depended on the orientation of sapphire substrates. On both substrates, anatase was formed only at lower temperatures. At 350 °C and higher temperatures, growth of highly (1 0 1) oriented epitaxial rutile was observed on r-sapphire. On c-sapphire substrates, the films grown from TiCl₄ and O₃ at 400–600 and from TiCl₄ and H₂O at 430–680 °C consisted of a mixture of (1 0 0) oriented rutile and high-pressure TiO₂-II phase. ϕ -scans revealed epitaxial growth of both TiO₂ phases on c-sapphire substrates.

The growth rate depended on the crystal phase formed, being higher for the rutile phase than for the TiO₂-II phase. The roughness of epitaxial films was around 1 and 2 nm, respectively, in the case of films deposited in the TiCl₄-O₃ and TiCl₄-H₂O processes. The densities of films reached 4.4 g/cm³.

The refractive indices of films were 2.68–2.74, being somewhat higher on c-sapphire substrates than on r-sapphire substrates. The band gaps of the films deposited at a substrate temperature of 450 °C were determined to be 3.19 eV on r-sapphire and 3.20 eV on c-sapphire.

8 Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Kristel Möldre,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Epitaksiaalse TiO₂ aatomkihtsadestamine safiirile: aluse orientatsiooni mõju õhukeste kilede struktuurile ja kasvukiirusele,

mille juhendajad on Jaan Aarik ja Aivar Tarre,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **05.06.2014**